



**Jessica Almeida
Santos**

**Efeito dos parâmetros da qualidade da pasta
solúvel no fabrico de viscose**



**Jessica Almeida
Santos**

**Efeito dos parâmetros da qualidade da pasta
solúvel no fabrico de viscose**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Engenheiro António Fernando dos Santos Prates, Responsável do Departamento de Desenvolvimento e Qualidade da empresa CAIMA- Indústria de Celulose S.A.

Dedico este trabalho aos meus pais, família e amigos.

O júri

Presidente

Prof^a. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Eng^o. António Fernando dos Santos Prates
Responsável do Departamento de Desenvolvimento e Qualidade da Caima- Indústria de Celulose S.A.

Dr^a Paula Cristina de Oliveira Rodrigues Pinto
Doutora e Investigadora do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ)

Agradecimentos

No final da realização deste trabalho quero agradecer ao Professor Dmitry pelo conhecimento que me transmitiu, pela disponibilidade e pela ajuda fundamental ao longo de todo este processo. Ao Engenheiro Prates gostaria de agradecer pela oportunidade de poder realizar a dissertação em ambiente empresarial e pela ajuda ao longo deste trabalho.

À Caima- Indústria de Celulose S.A. pela disponibilidade e oportunidade de realizar esta dissertação nas suas instalações.

Gostaria de agradecer à Dra Raquel Almeida por todo o auxílio prestado e disponibilidade para tirar dúvidas e a todas as pessoas que trabalham no laboratório pela paciência em ensinar os procedimentos laboratoriais e pelo bom ambiente de trabalho.

Ao CENTI pela disponibilidade para que pudesse fazer uma parte deste trabalho nas suas instalações, especialmente à Regina Malueiro, Nelson Durães e Nelson Cardoso por toda a ajuda e ensinamentos que me deram nesta fase do trabalho.

A todos os meus amigos que percorreram estes anos comigo e me ajudaram a crescer como pessoa.

Finalmente às pessoas mais importantes do mundo, os meus pais e irmão, sem os quais nada disto seria possível. Obrigada pelo sacrifício e apoio que sempre me deram ao longo deste percurso.

Palavras-chave

Pasta solúvel, reatividade, viscose, fibras de viscose, tenacidade

Resumo

A pasta solúvel é um tipo de pasta celulósica que possui mais de 90% de celulose pura, sendo que cerca de 77% deste tipo de pasta é usada para produzir fibras celulósicas, como a viscose que é utilizada principalmente na indústria têxtil. A caracterização da pasta solúvel é feita recorrendo a diversos parâmetros, nomeadamente a reatividade, viscosidade intrínseca, conteúdo de α -celulose, resistências alcalinas (R10 e R18) e teor de pentosanas, sendo que estes parâmetros são muito importantes no que diz respeito à qualidade de viscose produzida posteriormente, que irá ter influência nas fibras têxteis de viscose.

Neste trabalho pretende-se relacionar os parâmetros de qualidade da pasta solúvel com a produção de fibras de viscose, de forma a perceber quais os parâmetros que têm uma maior influência na qualidade das fibras produzidas. Para isso selecionaram-se quatro tipos de pastas diferentes com extremos no que diz respeito aos valores dos parâmetros de qualidade, tendo a viscosidade intrínseca variado entre 465 e 595 mL/g, o teor de pentosanas entre 2,7 e 3,4 %, a reatividade entre 51,2 e 67,3 %, o valor de R10 entre 90,1 e 91,3%, o valor de R18 entre 94,4 e 95,2 % e o teor de alfa-celulose entre 91,9 e 92,5% tendo-se posteriormente produzido fibras têxteis de viscose a partir dessas mesmas pastas para que se pudesse avaliar a qualidade dessas fibras. Para determinar a sua qualidade recorrem-se a várias técnicas diferentes que fornecem informações acerca de vários parâmetros importantes a saber acerca de fibras têxteis. Foram realizados ensaios mecânicos através dos quais se obtiveram os valores de tenacidade das fibras, que traduzem a força necessária para levar as mesmas à rutura. Foram feitos igualmente outros ensaios, nomeadamente observações microscópicas nas quais se observa a disposição das fibras, o seu diâmetro e a sua forma. A estrutura física da celulose regenerada (viscose) foi avaliada através de análises FTIR-ATR e Raios-X.

Ao relacionar a tenacidade das fibras produzidas com os parâmetros de qualidade previamente estudados de cada pasta verificou-se que o parâmetro que mais influência tinha na tenacidade era o grau de polimerização, o que seria de esperar visto que quanto maior o grau de polimerização maior será o peso molecular das cadeias poliméricas e portanto mais fortes serão as fibras produzidas. A análise microscópica das fibras foi de encontro ao facto que a tenacidade está relacionada com a morfologia das fibras formadas, havendo uma relação entre a uniformidade em espessura e na estrutura interior dos fios observados e as suas resistências. Para além disso a observação da secção transversal indica que a forma das fibras é semelhante ao que se esperaria de fibras de viscose. A análise FTIR-ATR mostrou a semelhança geral das fibras revelando certas diferenças no teor de celulose cristalina nas fibras. Através da análise da dos Raios-X determinou-se o índice de cristalinidade que demonstrou que as fibras mais cristalinas seriam as da pasta Composta com maior viscosidade, que tinha maior grau de polimerização, para além disso verificou-se que estas fibras tinham um empacotamento das moléculas, no plano 1-10 da estrutura da celulose, diferente das outras fibras o que levava a que estas fossem fibras mais densas. Uma conclusão geral que se retirou através de todas as análises foi que para pastas com os parâmetros de qualidade na gama de valores correspondentes às pastas de 16/02/2017 e 10/02/2017 (viscosidade 500-550 mL/g, reatividade > 60% e filtrabilidade até 50 s), a qualidade das fibras têxteis vai ser bastante satisfatória.

Keywords

Dissolving pulp, reactivity, viscose, viscose fibers, tenacity

Abstract

Dissolving pulp is a type of cellulosic pulp that has more than 90% of pure cellulose, about 77% of this type of pulp is used to produce cellulosic fibers, such as viscose which is mainly used in the textile industry. The characterization of the dissolving pulp is made using several parameters, such as reactivity, intrinsic viscosity, α -cellulose content, alkaline resistances (R10 e R18) and pentosan content, being these parameters very important with regard to quality of viscose subsequently produced, which will have influence on the viscose textile fibers.

In this work it is intended to relate the quality parameters of the dissolving pulp with the production of viscose fibers, in order to understand which parameters have the biggest influence on the quality of the fibers produced. For this purpose, four different types of pulps with extremes with regard to quality parameters were selected, being intrinsic viscosity ranging from 465 to 595 *mL/g*, pentosan content between 2,7 and 3,4%, the reactivity between 51,2 and 67,3 %, the R10 value between 90,1 and 91,3%, the R18 value between 94,4 and 95,2 % and the alpha-cellulose content between 91,9 and 92,5%, and latter viscose textile fibers were produced from these same pulps in order to evaluate the quality of these fibers. To determine their quality various techniques are used which provide information about several important parameters that should be known about textile fibers. Mechanical tests were carried out through which tenacity values of the fibers were obtained, which translate the strength necessary to bring them to breakage. Other analysis have also been carried out such as microscopic observations in which the arrangement of the fibers, their diameter and their shape is observed. The physical structure of regenerated cellulose (viscose) was evaluated through FTIR-ATR and X-Ray.

By relating the tenacity of the fibers produced with the previously studied quality parameters of each pulp, it was verified that the parameter that had the greatest influence on the tenacity was the degree of polymerization, which would be expected since the higher is the degree of polymerization the higher is the molecular weight of the polymeric chains and therefore the stronger the fibers produced. The microscopic analysis of the fibers was in agreement with the fact that the tenacity is related to the morphology of the formed fibers, having a relation between the uniformity in thickness and the internal structure of the observed wires and its resistances. In addition to that, the observation of the cross section indicates that the shape of the fibers is similar to what would be expected of viscose fibers. The FTIR-ATR analysis showed the general similarity of the fibers revealing some differences in the crystalline content in the fibers. The crystallinity index determined through X-ray analysis, showed that the most crystalline fibers were from the Composta pulp with higher viscosity, which had a higher degree of polymerization, and it was found that these fibers had a packaging of the molecules, in plane 1-10 of the structure of the cellulose, different from the other fibers which meant that these were denser fibers. A general conclusion that was drawn through all the analyzes was that for pulp with de quality parameters in the range of values corresponding to the pulps of 16/02/2017 and 10/02/2017 (viscosity 500-550 *mL/g*, reactivity> 60% and filterability up to 50s) , the quality of the textiles fibers will be very satisfactory.

Índice

Índice	xv
Índice de Figuras	xviii
Índice de Tabelas	xx
Índice de Equações	xxi
Nomenclatura.....	xxiii
Introdução.....	1
1. Revisão Bibliográfica	3
1.1 Estrutura morfológica e composição química de <i>Eucalyptus globulus</i>	3
1.1.1 Estrutura Microscópica	3
1.1.2 Composição Química	4
1.1.2.1 Celulose	5
1.1.2.2 Lenhina	7
1.1.2.3 Hemiceluloses	8
1.1.2.4 Extratáveis	9
1.1.2.5 Cinzas.....	9
1.2 Produção da Pasta	9
1.2.1 Cozimento da Madeira	10
1.2.2 Preparação da matéria-prima.....	10
1.2.3 Cozimento ao Sulfito.....	11
1.2.4 Licor do Cozimento.....	12
1.2.5 Descrição do processo de cozimento ao sulfito	13
1.3 Branqueamento da pasta	13
1.3.1 Extração Alcalina	14
1.3.2 Deslenhificação por oxigénio.....	15
1.3.3 Peróxido de Hidrogénio	16
1.4 Pasta Solúvel.....	17
1.4.1 Produção de viscose	18
1.4.2 Parâmetros de qualidade da pasta solúvel	20
1.4.2.1 Viscosidade intrínseca	20
1.4.2.2 Distribuição do peso molecular	20
1.4.2.3 Solubilidade do alcali.....	20
1.4.2.4 Conteúdo de α -celulose.....	21
1.4.2.5 Reatividade	22
1.4.3 Propriedades da Viscose.....	23
1.4.4 Outras fibras de celulose regeneradas	24
2. Procedimentos Experimentais	25

2.1	Teor de matéria seca	25
2.2	Viscosidade intrínseca	25
2.3	Teor de alfa-celulose.....	25
2.4	Resistências alcalinas a 10% e 18% de NaOH (R10 e R18).....	26
2.5	Teor de Pentosanas	27
2.6	Determinação da reatividade- Método de Fock	28
2.7	Filtrabilidade	29
2.8	Produção de fibras de viscose	30
2.9	Caracterização de fibras	33
2.9.1	Caracterização por FTIR-ATR e Raios-X.....	33
2.9.2	Caracterização mecânica	34
2.9.3	Análise microscópica	34
3.	Análise e discussão de resultados	35
3.1	Parâmetros de qualidade da pasta solúvel.....	35
3.2	Fibras têxteis de viscose	37
3.3	Ensaio mecânicos	38
3.4	Relação entre parâmetros de qualidade da pasta e tenacidade.....	41
3.5	Análise das imagens das fibras	44
3.6	Análise por FTIR-ATR.....	49
3.7	Difração de Raios-X	52
	Conclusões e sugestão de trabalho futuro.....	55
	Referências bibliográficas	57
	Apêndice.....	61
A.	Tabelas de Resultados	61
A.1	Viscosidade Intrínseca.....	61
A.2	Alfa-Celulose	63
A.3	R10 e R18.....	64
A.4	Teor de Pentosanas	65
A.5	Reatividade de Fock.....	66
A.6	Filtrabilidade	67
A.7	Ensaio Mecânicos	67
B.	Exemplo de cálculos.....	68
B.1	Teor de matéria seca.....	68
B.2	Viscosidade intrínseca.....	69
B.3	Alfa-celulose	69

B.4	<i>R10 e R18</i>	69
B.5	Teor de pentosanas	70
B.6	Reatividade de Fock	70
B.7	Filtrabilidade	71
B.8	Ensaio mecânico.....	71
B.9	Determinação do índice de cristalinidade a partir dos espectros FTIR-ATR	71
B.10	Determinação do índice de cristalinidade a partir dos espectros de Raios-X	72

Índice de Figuras

Figura 1- Produtores mundiais de pasta, por região, em 2013[4]	1
Figura 2- Estrutura Microscópica do E. globulus: f-fibras; v- elementos do vaso; p- parênquima [7].....	3
Figura 3- Estrutura simplista da parede celular. ML- Lamela Média; P- Parede Primária; S1, S2, S3- Camada Secundária[8].....	4
Figura 4- Estrutura da molécula de celulose [7].....	6
Figura 5- Espectro de difração de raios-X representativo da celulose I [11]	6
Figura 6- Estrutura cristalina da celulose I e II [11].....	7
Figura 7- Estruturas químicas das unidades precursoras da lenhina[9].....	7
Figura 8- Reações envolvidas no processo da produção de viscose [31].....	19
Figura 9- Esquema simplificado do processo de viscose	20
Figura 10- Passos do procedimento da viscose. (a)- AC triturada; (b)- AC após adição de CS2; (c)- Após xantogenação	31
Figura 11- Passos do procedimento da viscose. (d)- Após dissolução; (e)- Após amadurecimento.....	32
Figura 12- Equipamento utilizado para a produção das fibras de viscose	33
Figura 13- Imagens a olho nu das fibras têxteis de viscose produzidas. 1- Caima 92; 2- 16/02/2017; 3- 10/03/2017; 4- Composta.....	38
Figura 14- Gráfico de barras referente à variação da tenacidade com os diferentes tipos de fibras de viscose produzidas a partir das pastas correspondentes.....	39
Figura 15- Representação gráfica da tenacidade da fibra em função do grau de polimerização.....	41
Figura 16- Representação gráfica da tenacidade da fibra em função do teor de pentosanas	42
Figura 17- Representação gráfica da tenacidade da fibra em função da reatividade	42
Figura 18- Representação gráfica da tenacidade da fibra em função do R10, R18 e alfa- celulose	43
Figura 19- Imagem microscópica da secção longitudinal das fibras provenientes da Caima 92. Magnificação a x400 à esquerda e x800 à direita.....	44
Figura 20- Imagem microscópica da secção transversal das fibras provenientes da Caima 92 com magnificação a x160	45
Figura 21- Imagem microscópica da secção longitudinal das fibras provenientes da pasta de 16/02/17. Magnificação a x800 à esquerda e a x1500 à direita.....	45
Figura 22- Imagem microscópica da secção transversal das fibras provenientes da pasta de 16/02/17 com magnificação a x400	46
Figura 23- Imagem microscópica da secção longitudinal das fibras provenientes da pasta de 10/03/17. Magnificação a x800 à esquerda e x1500 à direita.....	46
Figura 24- Imagem microscópica da secção transversal das fibras provenientes da pasta de 10/03/17 com magnificação a x400	47
Figura 25- Imagem microscópica da secção longitudinal das fibras provenientes da pasta Composta. Magnificação a x800 à esquerda e x1500 à direita	47
Figura 26- Imagem microscópica da secção transversal das fibras provenientes da pasta Composta com magnificação a x400.....	48

Figura 27- Representação gráfica do espectro FTIR-ATR para as fibras de viscose da Caima 92.....	49
Figura 28- Representação gráfica do espectro FTIR-ATR para as fibras de viscose de 16/02/2017.....	49
Figura 29- Representação gráfica do espectro FTIR-ATR para as fibras de viscose de 10/03/2017.....	50
Figura 30- Representação gráfica do espectro FTIR-ATR para as fibras de viscose da Composta.....	50
Figura 31- Espectro de difração de Raio-X para as fibras da pasta Caima 92 com os planos da celulose II.....	52
Figura 32- Espectro de difração de Raio-X para as fibras da pasta 16/02/2017 com os planos da celulose II.....	52
Figura 33- Espectro de difração de Raio-X para as fibras da pasta 10/03/2017 com os planos da celulose II.....	53
Figura 34- Espectro de difração de Raio-X para as fibras da pasta Composta com os planos da celulose II.....	53
Figura 35- Exemplo da metodologia de cálculo para determinação do índice de cristalinidade a partir dos espectros FTIR.....	72
Figura 36- Exemplo da metodologia de cálculo para determinação do índice de cristalinidade a partir dos espectros de difração de Raios-X.....	73

Índice de Tabelas

Tabela 1- Composição química das madeiras de eucalipto [10]	5
Tabela 2- Métodos do cozimento ao sulfito e condições [8]	12
Tabela 3- Agentes de branqueamento e os seus símbolos [14]	14
Tabela 4- Propriedades de fibras de viscose [43]	23
Tabela 5- Composição, em concentração, do banho ácido [46]	32
Tabela 6- Gama de valores correspondente ao caudal de débito da bomba e dos quatro rolos do equipamento de wet spinning	33
Tabela 7- Resultados obtidos dos parâmetros de qualidade (viscosidade intrínseca, teor de pentosanas e reatividade de Fock)	36
Tabela 8- Resultados obtidos dos parâmetros de qualidade (R10, R18, alfa-celulose e filtrabilidade)	36
Tabela 9- Tenacidade de cada fibra produzida a partir de cada pasta	39
Tabela 10- Valores dos índices de cristalinidade obtidos a partir dos espectros FTIR-ATR para todas as fibras e respetivos valores de tenacidade	51
Tabela 11- Índice de cristalinidade obtido a partir da difração de Raios-X para todas as fibras e respetivos valores de tenacidade	54
Tabela 12- Valores referentes ao teor de matéria seca necessários à caracterização da pasta relativamente à viscosidade intrínseca	61
Tabela 13- Resultados obtidos relativos à viscosidade intrínseca	61
Tabela 14- Valores da η_{tabelado} lidos a partir da $\eta_{\text{razão}}$ previamente calculada	62
Tabela 15- Valores da viscosidade intrínseca das pastas traduzidos para valores de grau de polimerização	63
Tabela 16- Valores referentes ao teor de matéria seca necessários à caracterização da pasta relativamente ao teor de alfa-celulose	63
Tabela 17- Resultados obtidos relativos ao teor de alfa-celulose	63
Tabela 18- Valores referentes ao teor de matéria seca necessários à caracterização da pasta relativamente à R10 e R18	64
Tabela 19- Resultados obtidos relativos ao R10	64
Tabela 20- Resultados obtidos relativos ao R18	65
Tabela 21- Valores referentes ao teor de matéria seca necessários à caracterização da pasta relativamente ao teor de pentosanas	65
Tabela 22- Resultados obtidos relativos ao teor de pentosanas	65
Tabela 23- Valores referentes ao teor de matéria seca necessários à caracterização da pasta relativamente à reatividade de Fock	66
Tabela 24- Resultados obtidos relativos à reatividade de Fock	66
Tabela 25- Resultados obtidos relativos à filtrabilidade	67
Tabela 26- Resultados referentes aos ensaios mecânicos para as fibras da pasta Caima	92
.....	67
Tabela 27- Resultados referentes aos ensaios mecânicos para as fibras da pasta 16/02/17	67
.....	68
Tabela 28- Resultados referentes aos ensaios mecânicos para as fibras da pasta 10/03/17	68
.....	68
Tabela 29- Resultados referentes aos ensaios mecânicos para as fibras da pasta composta	68

Índice de Equações

Equação 1	6
Equação 2	16
Equação 3	16
Equação 4	16
Equação 5	16
Equação 6	21
Equação 7	21
Equação 8	25
Equação 9	26
Equação 10	27
Equação 11	28
Equação 12	28
Equação 13	29
Equação 14	29
Equação 15	29
Equação 16	30
Equação 17	30
Equação 18	30
Equação 19	39
Equação 20	41
Equação 21	51
Equação 22	54

Nomenclatura

Símbolo	Descrição	Unidades
A	Absorvância	-
$C_{K_2Cr_2O_7}$	Concentração de dicromato de potássio	mol/dm^3
$C_{Na_2S_2O_3}$	Concentração de tiosulfato de sódio	mol/dm^3
DP	Grau de polimerização	-
$E_{m\acute{a}x}$	Alongamento máximo da fibra de viscose	%
GC	Grau de cristalinidade	%
h	Constante do viscosímetro	-
IC	Índice de cristalinidade	-
$m_{amostra}$	Massa da amostra	g
$m_{celulose,regeneada}$	Massa de celulose regenerada	g
m_{fibra}	Massa de uma fibra de viscose	g
m_{linear}	Massa linear de uma fibra de viscose	$Dtex$
$m_{pasta,antes\ secagem}$	Massa da amostra de pasta antes da secagem	g
$m_{pasta,após\ secagem}$	Massa da amostra de pasta após secagem	g
m_{xilana}	Massa de xilana presente na amostra	mg
$M_{celulose}$	Massa molecular da celulose	g/mol
$n_{K_2Cr_2O_7}$	Número de moles de dicromato de potássio que reagiram com a celulose	mol
$NMMO$	Óxido de N-metilmorfolina	-
N_{SEA}	Concentração de sulfato ferroso amoniacal	N
P_1	Massa do clarificado contido no erlenmeyer de 150 mL	g
P_2	Massa do clarificado contido no balão de fundo redondo de 250 mL	g
R_{10}	Resistência alcalina a uma solução de $NaOH$ a 10%	%
R_{18}	Resistência alcalina a uma solução de $NaOH$ a 18%	%
$t_{médio}$	Tempo médio de escoamento	s
t_i	Tempo que demora a filtrar i mL de viscose	s
TMS	Teor de matéria seca	%
T_1	Diferença entre o tempo que demora a filtrar 50 mL e 25 mL de viscose	s
T_2	Diferença entre o tempo que demora a filtrar 150 mL e 125 mL de viscose	s
Tr_i	Transmitância a um número de onda i	%
$V_{filtrado}$	Volume de filtrado	mL
$V_{K_2Cr_2O_7}$	Volume de dicromato de potássio	L
$V_{Na_2S_2O_3}$	Volume de tiosulfato de sódio	L
$V_{SFA,branco}$	Volume de sulfato ferroso amoniacal gasto no ensaio branco	mL

$V_{SFA,ensaio}$	Volume de sulfato ferroso amoniacal gasto no ensaio	mL
$V_{titulado}$	Volume da solução titulada	L
V_{total}	Volume total da solução preparada	L
η	Viscosidade intrínseca	mL/g
$\eta_{razão}$	Razão de viscosidades	-
$\eta_{tabelado}$	Viscosidade relativa tabelada	-
ρ	Densidade	g/cm^3

Introdução

A indústria de pasta e de papel portuguesa apresenta um dos mais elevados Valores Acrescentados em Portugal, mais de 70%, uma vez que valoriza e trabalha as matérias-primas nacionais e exporta 90% dos seus produtos. A atividade do setor da pasta e do papel contribui fortemente para o crescimento da economia portuguesa, uma vez que se trata de um setor cujas exportações são mais elevadas do que as importações, com uma taxa de cobertura das importações próxima dos 40%. Portugal é o 3º maior produtor europeu de pasta, com 7,3% do total e também o 3º maior produtor de pastas químicas, com 10,0% da produção deste tipo de pasta, exportando papel para mais de 120 países, e cada vez mais para fora da Europa [1–3].

A CEPI (Confederação de Indústrias de Papel Europeias) é uma organização que representa países produtores de pasta, papel e cartão por toda a Europa, desde pequenas empresas a grandes multinacionais, representando 93% da indústria de produção de pasta e papel na Europa. Desta organização fazem parte muitos países nomeadamente Portugal, Espanha, Suécia, Alemanha, Áustria, entre outros. Os países europeus têm como maior concorrência países da América do Norte e da Ásia, tal como se pode verificar pela Figura 1, a qual representa os produtores de pasta por região em 2013 [4].

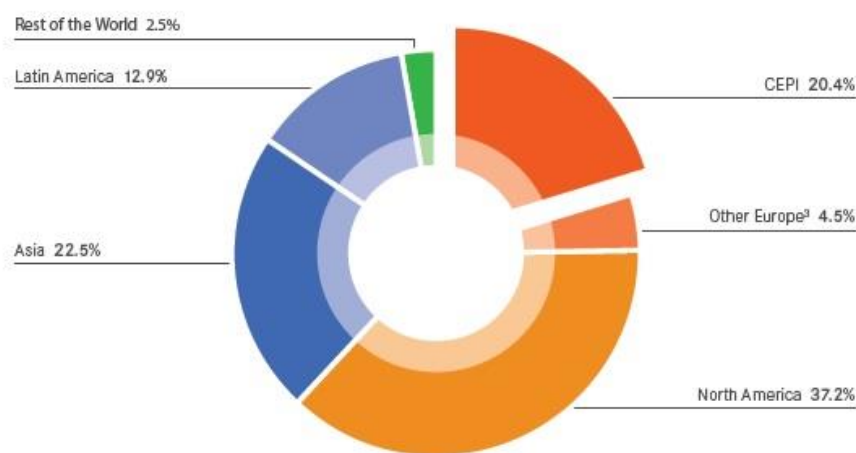


Figura 1- Produtores mundiais de pasta, por região, em 2013[4]

A Altri é uma empresa de referência europeia na produção de pastas de eucalipto e na gestão florestal sustentável, sendo uma das mais eficientes produtoras da Europa. Atualmente a Altri possui três fábricas de pasta de eucalipto branqueado possuindo no

seu total uma capacidade anual nominal superior a 1 milhão de toneladas. A gestão florestal é uma atividade central desta empresa, gerindo em Portugal cerca de 84 mil hectares de floresta certificada, sendo a auto suficiência florestal da ordem dos 25%. De forma a haver uma melhor gestão da floresta, a Altri adquiriu 50% da EDP Bioelétrica, para produzir energia elétrica a partir de biomassa florestal [5].

Uma das fábricas pertencente ao grupo Altri é a Caima- Indústria de Celulose S.A., sendo situada em Constância, Santarém, estando num local privilegiado no âmbito do fornecimento da madeira. A Caima é uma das poucas fábricas na Europa que produz pasta de eucalipto branqueada através do processo de sulfito, tendo uma capacidade de 115 mil toneladas de pasta branqueada de eucalipto do tipo TCF (Total Chlorine Free), tendo sido pioneira na introdução deste tipo de pasta no mercado [6].

De forma a tornar-se mais competitiva a Caima começou, em 2014, a produzir exclusivamente pasta solúvel, tendo atualmente uma capacidade de cerca de 100 mil toneladas, cuja principal aplicação é a viscose usada na indústria têxtil, tendo esta sido uma aposta direcionada ao mercado chinês. Visto a viscose ser um dos principais produtos obtidos a partir da pasta solúvel é então de alta importância para a Caima fazer o seu estudo, uma vez que esta depende fortemente dos parâmetros de qualidade de cada pasta produzida, sendo então interessante perceber de que forma é que esses parâmetros afetam a qualidade de fibras de viscose produzidas e qual a será a melhor pasta, de entre pastas com parâmetros de qualidade extremos, que fornecerá fibras com melhores características, tendo assim surgido o assunto desta dissertação.

Esta dissertação tem como principal objetivo estudar o efeito que os parâmetros de qualidade da pasta solúvel têm no fabrico de fibras têxteis de viscose. Pretende-se com este trabalho relacionar os parâmetros de qualidade da pasta solúvel com as características das fibras de viscose produzidas. Estruturalmente esse trabalho divide-se em quatro grandes partes: a primeira parte que compreende a revisão bibliográfica na qual são mencionados assuntos teóricos de relevância para este trabalho; a segunda parte na qual são descritos os procedimentos experimentais realizado; a terceira parte na qual se encontra a análise e discussão dos resultados obtidos e a quarta e última parte na qual se apresentam as conclusões retiradas nesta dissertação.

1. Revisão Bibliográfica

1.1 Estrutura morfológica e composição química de *Eucalyptus globulus*

1.1.1 Estrutura Microscópica

Existem dois tipos diferentes de madeiras, as resinosas e as folhosas. A espécie *Eucalyptus globulus* encontra-se no último grupo, sendo que estas têm uma estrutura diferente das resinosas. Microscopicamente, ou seja, no xilema as folhosas são constituídas principalmente por 3 tipos de células, os elementos de vasos, o parênquima e as fibras (Figura 2). Os elementos de vasos, células específicas para transporte de fluidos, são largos ocos, com paredes finas que possuem inúmeros orifícios (pontuações) permitindo a comunicação entre células, e que se dispõem no topo umas das outras de modo a formar tubos longos (vasos). O parênquima são células responsáveis pelo transporte e armazenamento de nutrientes, são pequenas, finas, agrupadas em feixes que se podem dispor radial ou axialmente. Por fim, as fibras têm a função de suporte, são mais robustas, alongadas, pontiagudas e de paredes espessas [7].

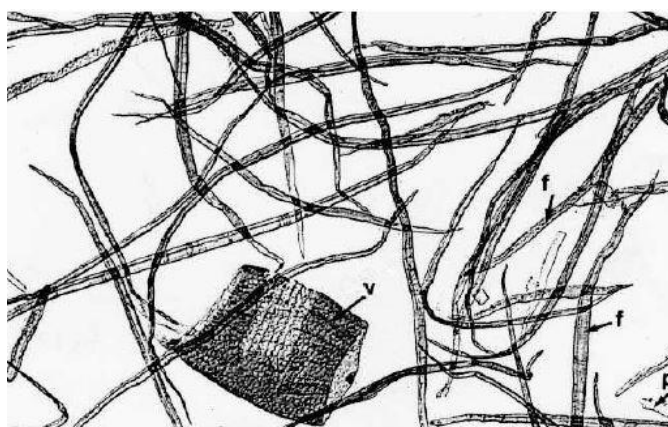


Figura 2- Estrutura Microscópica do *E. globulus*: f-fibras; v- elementos do vaso; p- parênquima [7]

No caso da madeira de *Eucalyptus globulus* esta é caracterizada por uma parede celular grossa, com 4-5 μm , o comprimento das fibras é curto, cerca de 0,8-0,9 μm , e a espessura das fibras é de 20 μm .

A parede celular é construída por diferentes camadas, a lamela média (ML), que possui um conteúdo elevado de lenhina e localiza-se entre as células ligando-as entre si; a parede primária (P) que é bastante fina, 0,1-0,2 μm , sendo composta por celulose, hemiceluloses, pectina e proteínas, completamente embebida em lenhina; e pela parede

secundária (S), que se forma do lado interno da parede primária após a diferenciação e expansão celular, subdividindo-se em três camadas com espessuras diferentes, a camada exterior (S1) (0,2-0,3 μm), a camada do meio (S2) (1-4 μm) e a camada interior (S3) (aproximadamente 0,1 μm), tal como se pode observar pela Figura 3 [8].

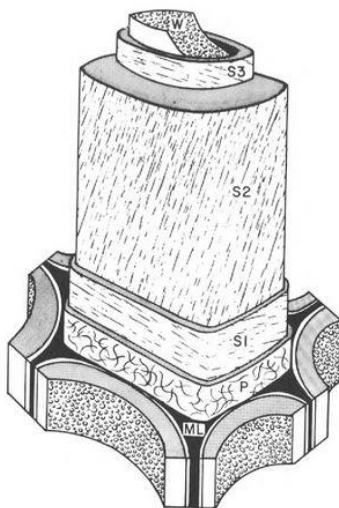


Figura 3- Estrutura simplista da parede celular. ML- Lamela Média; P- Parede Primária; S1, S2, S3- Camada Secundária[8]

1.1.2 Composição Química

A madeira possui dois grandes grupos de componentes químicos: os componentes estruturais e os não estruturais ou extratáveis. Os componentes estruturais são macromoléculas poliméricas insolúveis que fazem a estrutura da parede celular e são responsáveis pela forma das células e pela maioria das propriedades químicas e físicas da madeira, sendo que a sua remoção implica recorrer a processos químicos ou mecânicos. Essas macromoléculas são a celulose, hemicelulose e a lenhina. Dentro do grupo dos componentes não estruturais encontram-se as substâncias de baixa massa molecular como os extrativos (compostos orgânicos) e as cinzas (compostos inorgânicos), que existem no lúmen das células e nos espaços vazios existentes na estrutura da madeira, sendo que podem ser removidos utilizando solventes de polaridade adequada [9]. Na Tabela 1 encontram-se os valores da composição química das madeiras de eucalipto.

Tabela 1- Composição química das madeiras de eucalipto [10]

	Celulose	Lenhina	Hemiceluloses	Extratáveis	Cinzas
Composição (%)	48-53	20-26	20-24	1-3	0,2-0,5

1.1.2.1 Celulose

A celulose é o componente principal da parede celular da madeira e o composto orgânico mais abundante na madeira. A celulose é um polímero regular, linear sendo a sua fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o grau de polimerização médio, que pode atingir os 10000 na madeira rondando, no entanto, os 1000 nas pastas químicas. Como se pode verificar pela fórmula química possui uma elevada massa molecular, sendo constituída por unidades de anidro β -D-glucopiranoose ligadas entre si através de uma ligação glicosídica entre os carbonos 1 e 4. Devido a este tipo de ligação, a unidade estrutural que se repete ao longo da cadeia é um dissacarídeo, a celobiose [7,9].

É a sua estrutura linear e o tipo de ligações entre as unidades de glucose que conferem às fibras de celulose a elevada rigidez e resistência à tração. A estrutura supramolecular da celulose é caracterizada por um arranjo altamente ordenado com moléculas densamente compactadas, construindo as chamadas microfibrilas. À superfície, em cada unidade de glucose existem três grupos hidroxilo, que estabelecem pontes de hidrogénio entre moléculas de glucose (ligações intramoleculares) e entre cadeias de celulose (ligações intermoleculares), criando assim uma associação lateral forte entre moléculas de celulose e estabelecendo ligações entre planos diferentes através das forças de Van der Waals, tal como se pode observar na Figura 4. Este conjunto origina a estrutura cristalina que na madeira (celulose nativa) é designada por celulose $I\beta$. As microfibrilas de celulose não são totalmente cristalinas, existem também as zonas amorfas, onde há regiões com um menor arranjo das moléculas de celulose. O grau de cristalinidade da celulose afeta naturalmente as propriedades químicas e físicas das fibras, que por sua vez influenciam as propriedades da pasta e do papel. Quanto maior for a cristalinidade maior será a densidade, rigidez e resistência à tração das fibras e menor a reatividade química e a capacidade de absorção de solventes. Para o *E. globulos* nacional o grau de cristalinidade determinado por raios X é cerca de 60%. Durante o cozimento, visto que há remoção de material amorfo, o grau de cristalinidade da pasta crua é ainda mais elevado [7,9].

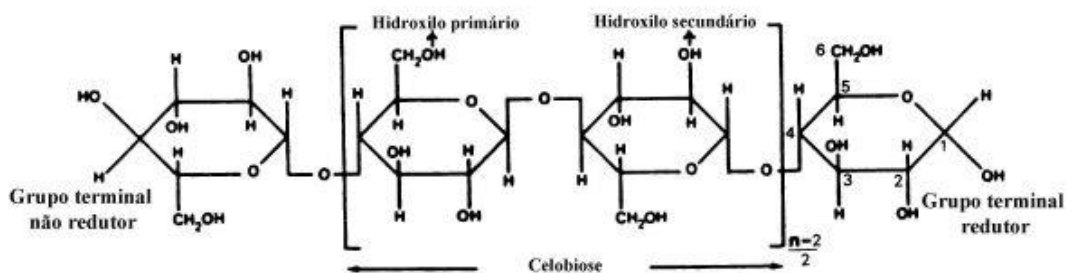


Figura 4- Estrutura da molécula de celulose [7]

Na Figura 5 observa-se o espectro de Raios-X da celulose I, na qual é possível verificar a que picos de intensidade corresponde cada plano da celulose. Através dos Raios-X consegue determinar-se o grau de cristalinidade através da Equação 1 [11].

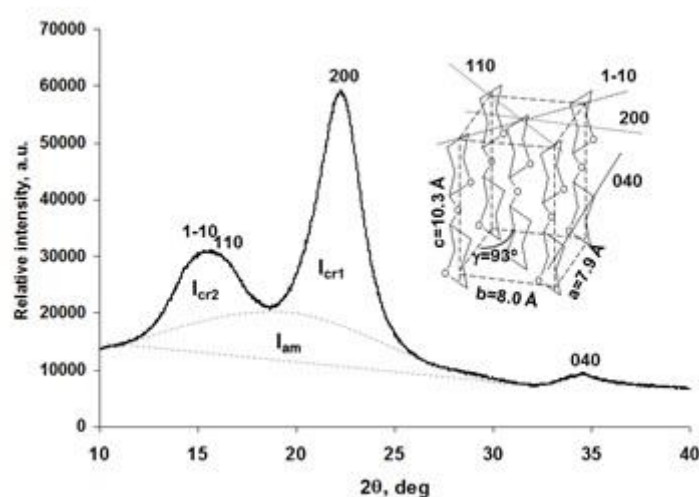


Figura 5- Espectro de difração de raios-X representativo da celulose I [11]

$$GC(\%) = \frac{I_{cr1} + I_{cr2}}{I_{cr1} + I_{cr2} + I_{am}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Por outro lado na Figura 6 tem-se os planos tanto da celulose I como da celulose II, verificando-se que a celulose II é caracterizada por ter planos diferentes da celulose I, com um empacotamento das moléculas mais denso [11].

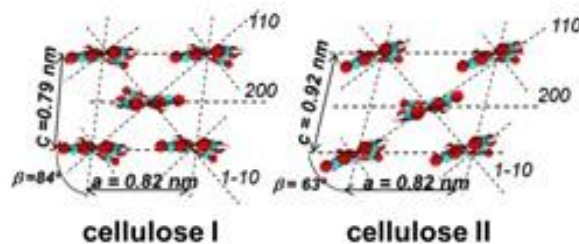


Figura 6- Estrutura cristalina da celulose I e II [11]

1.1.2.2 Lenhina

A lenhina é uma substância química que simultaneamente confere rigidez à parede celular e mantém as células ligadas entre si. Sabe-se que a lenhina é um polímero fenólico altamente ramificado, cujas unidades precursoras primárias são provenientes do fenilpropano [7].

A lenhina é uma macromolécula formada a partir da polimerização de três monómeros fenilpropanos, o p-álcool cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 7). O anel aromático destes álcoois é denominado respectivamente por p-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) e seringilo (S) estando cada um deles na base dos diferentes tipos de lenhina [9].

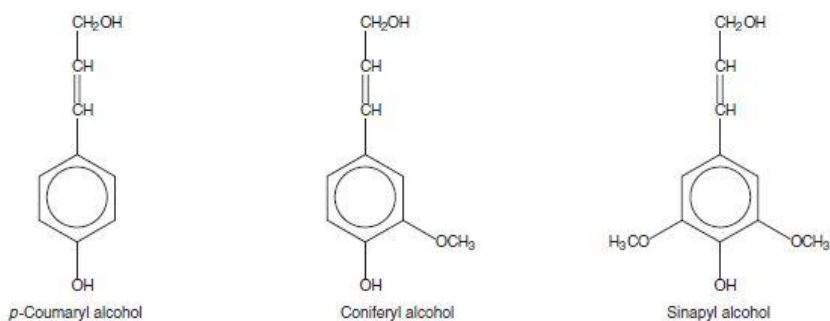


Figura 7- Estruturas químicas das unidades precursoras da lenhina[9]

A proporção dos monómeros que participam na construção da macromolécula de lenhina depende do tipo de madeira. As madeiras resinosas têm lenhina formada a partir principalmente do álcool coniferílico, originando lenhinas constituídas maioritariamente por unidades derivadas do guaiacilpropano (G), enquanto que na lenhina das folhosas o álcool sinapílico predomina sobre o álcool coniferílico, formando lenhinas com proporções variáveis de unidades derivadas do guaiacilpropano e do seringilpropano (S).

A quantidade de lenhina que se encontra no xilema de madeiras folhosas é cerca de 15% a 25%. Morfologicamente a lenhina é uma substância amorfa, tridimensional e, em média, isotrópica [10,12].

A lenhina de *E. globulus* quando comparada com outras folhosas possui uma proporção molar relativa de unidades derivadas de seringilpropano superior, assim como o mais baixo grau de condensação. O *E. globulus* apresenta a lenhina com maior teor de ligações/estruturas do tipo β -O-4' (até 70%), sendo que esta ligação é a mais abundante na lenhina e cuja quebra é a principal responsável pela sua despolimerização e dissolução durante o processo de cozimento *kraft*. As unidades derivadas do seringilpropano são as mais reativas nas condições alcalinas utilizadas neste processo. Assim, a maior facilidade de deslenhificação do *E. globulus* face a outras folhosas pode ser explicada pelo baixo teor de lenhina e pela sua estrutura peculiar [10].

1.1.2.3 Hemiceluloses

As hemiceluloses constituem a fração de polissacarídeos não celulósicos na madeira. São polímeros de baixo peso molecular, com grau de polimerização na ordem de 100-200. Estes diferem da celulose por apresentarem uma estrutura amorfa e cadeias mais curtas, em geral ramificadas, e por serem constituídas por vários tipos diferentes de unidades de açúcar. Os principais constituintes das hemiceluloses são cinco açúcares neutros, três hexoses (glucose, manose e galactose) e duas pentoses (xilose e arabinose). Os polímeros destes açúcares denominam-se hexosanas e pentosanas, respetivamente, e apresentam ligações glicosídicas maioritariamente do tipo $\beta(1 \rightarrow 4)$ [8,11].

O teor, a proporção relativa, o grau de polimerização e a razão molar entre as unidades de açúcar das hemiceluloses variam de acordo com a espécie e, dentro da espécie, de árvore para árvore, com o tipo de células e com a localização na parede celular [7]. As hemiceluloses são muito mais solúveis e instáveis, isto é, suscetíveis a degradação química, do que a celulose, sendo solúveis em 18,5% de NaOH [13].

As folhosas têm teores mais elevados de hemiceluloses do que as resinosas, sendo que na madeira de folhosas, as glucomananas e as xilanas constituem 99% das hemiceluloses presentes. A percentagem de glucomananas na madeira de *E. Globulus* varia entre 2 a 5%, enquanto 18 a 23% corresponde à hemicelulose mais abundante, a glucuronoxilana (xilana que possui ligações laterais de ácidos metilglucurónicos e de grupos acetilo) [10].

Na parede celular, as hemiceluloses exercem um papel de matriz de suporte das microfibrilas, tendo aparentemente uma distribuição uniforme por toda a parede [12].

1.1.2.4 Extratáveis

Extratáveis são compostos orgânicos de diversas naturezas com baixo a moderadamente alto peso molecular, que por definição são solúveis em solventes orgânicos ou água. Estes fornecem à madeira cor, odor e ocasionalmente, resistência à decomposição. Existem centenas de compostos nos extratáveis de apenas uma amostra de madeira. O cerne contém muitos polifenóis de alto peso molecular e outros compostos aromáticos que não são encontrados na casca, que são responsáveis por dar a cor negra e resistência à decomposição ao cerne [13].

Os extratáveis compreendem uma grande variedade de triterpenos, esteróis, ácidos gordos esterificados com glicerol (gorduras) ou com álcoois de maior peso molecular (ceras), ácidos e álcoois gordos livres, compostos polifenólicos (como os taninos), aminoácidos, pectinas, amidos e açúcares simples [7].

Altos teores de extratáveis dão, normalmente, origem a rendimentos de pasta mais baixos, sendo portanto, solúveis nos licores e, por outro lado, fazem também aumentar o consumo de reagentes. Para além disso, as gorduras e os polifenóis podem reagir com a lenhina, dificultando a deslenhificação, escurecendo a pasta e tornando-a mais difícil de branquear [7].

1.1.2.5 Cinzas

Os compostos, vulgarmente conhecidos por cinzas são inorgânicos, estando presentes na madeira em teores inferiores a 1%. São constituídos predominantemente por iões metálicos de sódio, potássio, cálcio, e pelos aniões correspondentes de carbonato, fosfato, silicato, sulfato, cloro, etc., que restam após a combustão controlada da madeira. As cinzas da madeira são suficientemente alcalinas de forma a que quando estas sejam adicionadas a triglicerídeos possam ser usadas para produzir sabonete, sendo esta uma prática usada em muitas culturas por muitos séculos usando a gordura de animais [13].

1.2 Produção da Pasta

1.2.1 Cozimento da Madeira

O processo de cozimento tem como primeiro objetivo remover o máximo de lenhina possível sem sacrificar as propriedades mecânicas da fibra, libertando as fibras da matriz da madeira e removendo as impurezas que causam descoloração e uma possível desintegração futura do papel. Isto pode ser feito de duas formas, ou mecanicamente ou quimicamente. Os métodos mecânicos exigem uma elevada quantidade de energia elétrica, porém estes usam praticamente todo o material da madeira, sendo o rendimento do processo elevado. Por outro lado existe o cozimento químico, em que apenas, aproximadamente metade da toda a madeira se transforma em pasta, sendo que a outra metade se dissolve. É neste método que se faz a deslenhificação (degradação e remoção da lenhina), o que nesta fase do cozimento é difícil de o fazer a 100%, pelo menos não sem degradar severamente os carboidratos [14].

Os principais métodos de cozimento são ao sulfito e ao sulfato (*kraft*), sendo o mais utilizado o de *kraft*, contando com cerca de 89% das pastas químicas. O cozimento *kraft* consegue recuperar e reutilizar todas as substâncias químicas usadas, e produz papel com uma resistência maior, porém trás consigo algumas desvantagens, tais como pastas com um teor de celulose inferior, os compostos sulfurosos, que produzem um mau cheiro, são formados durante o processo e são necessários processos mais complicados para branquear a pasta. Por outro lado, no processo ao sulfito é mais fácil de branquear a pasta, o rendimento de pasta branqueada é maior e é mais fácil refinar a pasta para produzir papel. A maior diferença entre os dois processos de cozimento é o tipo de químicos utilizados para dissolver a lenhina [15,16].

1.2.2 Preparação da matéria-prima

O processo de preparação da matéria-prima inicia-se aquando da recolha da madeira da floresta e transportada para o parque de madeiras da fábrica. Normalmente a madeira chega à fábrica em troncos de madeira com casca, sendo que o objetivo desta etapa é transformar esses troncos em pequenos pedaços de madeira, as aparas. Esta fase do processo engloba diversas fases, incluindo o descascamento, corte dos troncos, crivagem das aparas e armazenamento das mesmas em pilhas [17].

O descasque é uma fase muito importante para assegurar que toda a casca e sujidade é retirada da madeira, de forma a não influenciar negativamente a pasta produzida, nomeadamente aquando do seu branqueamento. Este processo é feito de uma

forma mecânica, na qual se colocam os troncos num tambor rotacional, onde estes se esfregam uns contra os outros e a borda do tambor retira a casca, que depois é usada para produzir energia. Depois do descascamento, os troncos são reduzidos num destroçador para aparas de tamanhos adequados ao cozimento (4mm de espessura e 20mm de comprimento), para que os químicos se impregnem nas aparas nos primeiros estágios do cozimento. O tamanho das aparas é bastante importante visto que este pode afetar o rendimento e a resistência da pasta produzida no cozimento. Após esta fase, as aparas são encaminhadas para um crive, no qual são selecionadas as aparas tendo em conta as suas dimensões, as que tiverem a geometria dentro dos parâmetros segue para a armazenagem em pilhas, enquanto as que são demasiado grandes voltam para o destroçador e as mais pequenas servirão para produzir energia. Por fim as aparas são armazenadas ao ar livre durante alguns meses até serem utilizadas no cozimento [18–20].

1.2.3 Cozimento ao Sulfito

O cozimento ao sulfito é baseado no uso de dióxido de enxofre aquoso e de uma base. As pastas produzidas pelo sulfito são mais claras, sendo mais fáceis de branquear, porém são menos resistentes quando comparadas com as pastas produzidas pelo processo de kraft. Este método tem a desvantagem de ser mais sensível às características das espécies, não podendo ser usado em qualquer tipo de madeira, nomeadamente as das resinosas. Tal como já referido, este processo consegue produzir pastas mais brancas e para além disso é mais fácil refinar a pasta para aplicações no campo da produção de papel [8].

Podem utilizar-se neste processo diferentes tipos de bases, como cálcio, magnésio, sódio e amónia, e cada uma destas afeta bastante as condições do processo, a quantidade de água a usar, a recuperação de químicos e energia e as propriedades da própria pasta. Cada uma destas pastas é usada dependendo do meio em que se encontram, do seu pH. A base de cálcio é usada apenas no sulfito ácido, onde o pH do meio é bastante baixo. Quando se usa uma base de magnésio, o pH pode-se aumentar até cerca de 4-5, porém acima desta gama o magnésio começa a precipitar e em pH alcalinos o magnésio precipita como hidróxido. As bases de sódio e de amónia não têm limitações em termos de pH, porém estas têm deixado de ser utilizadas devido ao seu preço elevado. Na Tabela 2 encontram-se as condições processuais do cozimento ao sulfito [8,20].

Tabela 2- Métodos do cozimento ao sulfito e condições [8]

Método	pH	Bases	Reagentes Ativos	Temperatura (°C)	Rendimento da pasta (%)
Sulfito Ácido	1-2	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+	HSO_3^- , H^+	123-145	45-55
Bissulfito	3-5	Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+	HSO_3^- , H^+	150-170	50-65
Sulfito Neutro	6-9	Na^+ , NH_4^+	HSO_3^- , SO_3^{2-}	160-180	75-90
Sulfito Alcalino	9-13	Na^+	HSO_3^- , HO^-	160-180	45-60

1.2.4 Licor do Cozimento

Para que o cozimento se possa efetuar é necessário preparar o licor que se vai utilizar durante o processo. O licor de cozimento caracteriza-se pela quantidade de dióxido de enxofre presente em diversas formas. Dependendo da razão usada em relação à carga ácida na preparação do licor de cozimento este pode-se chamar SO_2 total, que é a soma das três formas químicas do dióxido de enxofre (SO_2 , H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-}), SO_2 livre que representa o SO_2 dissolvido- ácido sulfuroso (H_2SO_3) mais metade do dióxido de enxofre presente como bissulfito (HSO_3^-), o SO_2 combinado que representa o SO_2 presente como monosulfito (SO_3^{2-}) mais metade do dióxido de enxofre presente como bissulfito (HSO_3^-) e o SO_2 verdadeiramente livre que é dado pela diferença entre o SO_2 livre e o SO_2 combinado [21].

O licor de cozimento usado no processo ao sulfito é preparado através da combustão direta de enxofre a 1000°C, tendo cuidado com a quantidade de oxigénio de forma a garantir uma combustão completa, para produzir dióxido de enxofre. Se o oxigénio estiver em grande quantidade forma-se o trióxido de enxofre (SO_3), que na presença de água origina soluções de ácido sulfúrico, que são indesejadas, uma vez que provocam uma degradação muito rápida da celulose. O SO_2 produzido, sob a forma de gás, sofre um rápido arrefecimento até 200°C, sendo posteriormente dissolvido em água para produzir ácido sulfuroso (H_2SO_3). O licor é enviado para a torre de absorção onde é tratado com o sal da base desejada [21].

1.2.5 Descrição do processo de cozimento ao sulfito

O cozimento ao sulfito é na sua maioria efetuado em digestores em regime *batch*, e tem diversas fases durante todo este processo, desde as aparas até à obtenção da pasta. Primeiro as aparas são introduzidas pelo topo do digestor por gravidade e este é preenchido com o máximo de aparas possível, porém estas devem estar distribuídas de forma uniforme por todo o digestor de forma a obter uma pasta uniforme com o melhor rendimento possível do digestor. Quando o digestor está cheio de aparas, o licor deve ser impregnado nas aparas, havendo uma penetração líquida e por difusão nas cavidades das mesmas e para que esse processo seja mais eficiente as aparas sofrem uma pré-vaporização quando estão a ser introduzidas no digestor para que o ar que elas possuem seja removido e substituído pelo vapor. A impregnação é bastante importante para que haja um cozimento satisfatório, uma vez que caso o transporte do licor para o interior das aparas esteja incompleto quando se atinge a temperatura de cozimento, irão ocorrer reações indesejáveis catalisadas por iões de hidrogénio [15,11].

A temperatura máxima de cozimento, que pode variar entre 125 a 180°C, é atingida usando um permutador de calor que aquece o licor que vai ser introduzido no digestor. Antes da temperatura de cozimento final seja atingida parte do licor é removido, seguido por uma descarga de gás SO_2 pelo topo do digestor, em que ambos são enviados para o acumulador. Quando o cozimento termina, há uma redução da pressão, e o conteúdo do digestor (pasta produzida) é enviada para o *blow-tank*. Enquanto o licor que restou é removido é introduzida água de lavagem para lavar a pasta. A pasta é então limpa e enviada para o branqueamento, enquanto que o restante licor pode ser usado para a recuperação de subprodutos ou sofrer uma combustão após a evaporação para produzir energia e recuperar a base [11].

1.3 Branqueamento da pasta

O processo de branqueamento consiste no branqueamento e purificação da pasta, resultando numa pasta mais limpa, sem sujidade nem extratáveis. No branqueamento a lenhina é reduzida para valores bastante reduzidos de forma a retirar uma grande parte da sua cor escura devido à presença de cromóforos. No branqueamento tem de se ter em atenção que apesar do objetivo mais importante ser tornar a pasta mais branca, não se pode arruinar as propriedades da fibra, nomeadamente destruir a celulose [14,22].

Na sua grande maioria os processos de branqueamento são realizados em sequências, visto que é muito difícil combinar simultaneamente o aspeto de branqueamento e uma remoção efetiva da lenhina. Nestas sequências existem diferentes agentes de branqueamento presentes, nomeadamente os presentes na Tabela 3.

Tabela 3- Agentes de branqueamento e os seus símbolos [14]

Agente de branqueamento	Símbolo
Cloro	C
Dióxido de cloro	D
Extração Alcalina	E
Oxigénio	O
Peróxido de Hidrogénio	P
Hipoclorito	H
Ozono	Z

No início do século 18 os agentes de branqueamento mais usados eram os de cloro elementar e hipoclorito, porém veio a descobrir-se que estes eram prejudiciais para o meio ambiente, sendo por isso descontinuados. O branqueamento usando dióxido de cloro surgiu como sendo um excelente agente branqueador e que faria muito pouco ataque à celulose, sendo por isso ainda hoje um dos agentes mais utilizados em diversas sequências, nomeadamente na ECF (*elemental chlorine free bleaching*) onde nenhum composto de cloro ou hipoclorito é usado. Por outro lado se o dióxido de cloro não é utilizado a sequência usada é a TCF (*totally chlorine free bleaching*) [14].

Na Caima S.A. o tipo de branqueamento utilizado é o TCF, comportando três estágios, por extração alcalina (E), por oxigénio (O) e por peróxido de hidrogénio (P) numa sequência E-O-P. O estágio E serve essencialmente para purificação, e O para deslenhificação e o P para branqueamento e controlo da viscosidade. No branqueamento da pasta solúvel também acontece uma purificação da pasta para haver maior teor de celulose.

1.3.1 Extração Alcalina

A extração alcalina, ou estágio E, é um estágio de branqueamento no qual são removidos produtos provenientes da oxidação da lenhina, por ocorrência da neutralização dos grupos ácidos e dos grupos carbonilo na pasta. A adição de uma solução alcalina intensifica a remoção da lenhina, podendo este estágio ser colocado a seguir a outros estágios que contenham agentes deslenhificantes ou colocado logo no início da sequência [22,23].

O pH alcalino facilita a solubilização da lenhina e a maioria da lenhina dissolve-se facilmente nestas condições, sendo que a lenhina com maior peso molecular e menos oxidada dissolve-se mais lentamente. Para além disso permite a remoção dos produtos cromóforos, a abertura das fibras de modo a que estas estejam prontas para o estágio de branqueamento seguinte e a remoção de xilanas [22,23].

A pasta é sujeita a tratamentos de extração alcalina por cerca de 60 a 90 minutos, sendo que a velocidade da reação de branqueamento depende muito da temperatura e da consistência. Este processo deve aplicar-se a pastas de consistência média (12-18%) e acima dos 60°C, obtendo-se assim um alto rendimento de remoção de lenhina [22–24].

No caso da Caima S.A. este estágio utiliza uma carga de *NaOH* de 3-4%, a uma temperatura de 100-110°C durante 1 hora [25].

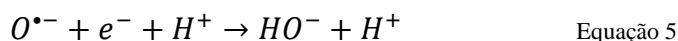
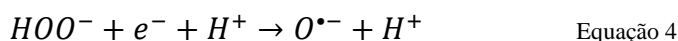
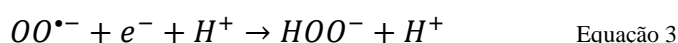
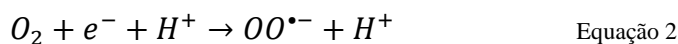
1.3.2 Deslenhificação por oxigénio

Restrições ambientais para efluentes de branqueamento e a necessidade de reduzir a quantidade de compostos organoclorados na pasta, levou a que a indústria da pasta de papel sentisse a necessidade de desenvolver tecnologias de deslenhificação e de branqueamento mais amigas do ambiente. Daí surgiu a deslenhificação por oxigénio para suprir essas necessidades [15].

O branqueamento por oxigénio pode ser usado em pastas com alta consistência (20-30%) e média consistência (10-15%), sendo este processo operado durante cerca de 20 a 60 minutos a temperaturas entre os 90 e os 130°C e em meio alcalino com pH entre 10-12. Devem estar presentes pequenas quantidades de ião magnésio de forma a proteger os polissacarídeos de degradação excessiva. O branqueamento através do oxigénio pode ser considerado como uma extensão da deslenhificação, sendo que a deslenhificação no estágio do oxigénio significa uma menor redução no decréscimo do rendimento do que a

deslenhificação na fase do cozimento, desde que o grau de deslenhificação neste estágio seja mantido a valores moderados [13].

Neste estágio, o oxigénio é reduzido a OH^- pela transferência de quatro eletrões, através das Eq. 2, Eq. 3, Eq. 4 e Eq. 5. São obtidos produtos intermediários, sendo eles os radicais peróxido (HOO^\bullet), radicais hidroxilo (HO^\bullet) e o peróxido de hidrogénio (H_2O_2). O oxigénio pode igualmente reagir com um radical orgânico formando intermediários orgânicos. Se o pH for suficientemente elevado ocorrerá a ionização desses produtos intermediários orgânicos, formando O_2^- , O^- e HO_2^- que irão ser as espécies que reagirão na deslenhificação da lenhina residual presente na pasta. A formação de O_2^- ocorre a um pH mais baixo, de cerca de 9, por outro lado o O^- ocorre a um pH mais elevado, de cerca de 12, enquanto que a formação de HO_2^- ocorre a um pH de cerca de 11,5 [8,22].



A deslenhificação divide-se em três passos principais: iniciação, propagação e terminação. A iniciação começa pelo ataque do oxigénio ao grupo hidroxilo ionizado presente na unidade fenólica da lenhina ou pelo ataque a um átomo de hidrogénio que se encontra ligado a um carbono terciário da estrutura fenólica da lenhina. Na propagação os radicais provenientes do passo anterior combinam-se com o oxigénio, dando origem a hidroperóxidos e radicais de peróxidos orgânicos. Por fim, o passo da terminação ocorre quando dois radicais se combinam. Por outro lado, a deslenhificação também pode ocorrer com as espécies reativas obtidas nas reações do oxigénio que atacam, numa fase inicial, as unidades fenólicas substituídas com grupos hidroxilo, quebrando-as e obtendo-se ácidos dicarboxílicos insaturados [8].

No caso da Caima S.A. este estágio utiliza uma carga de $NaOH$ de 2,5-3,0%, a uma temperatura de 95-100°C durante 1 hora [25].

1.3.3 Peróxido de Hidrogénio

O peróxido de hidrogénio é um agente oxidante e redutor bastante poderoso, sendo que o seu principal uso é no branqueamento de pastas mecânicas ou recicladas [26].

A lenhina residual que ainda possa existir na pasta pode ser também removida através do estágio de branqueamento pelo peróxido de hidrogénio, apesar de que este não ser muito eficaz na deslenhificação, sendo por isso maioritariamente usado para branquear as pastas (removendo os cromóforos) na fase final dos estágios de branqueamento, e para prevenir que a pasta perca a sua brancura com o tempo [15].

As condições de temperatura, pH e a consistência da pasta são bastante importantes no que toca à qualidade do branqueamento que este agente pode fazer. Apesar do facto de uma pasta com maior consistência trazer maior branqueamento à pasta, bem como exigir menos tempo de retenção, esta pode criar problemas de manutenção e acarretar elevados custos de equipamento, sendo por isso ideal manter a pasta com uma consistência média, entre 10 a 15%. A temperatura deste processo deve ser mantida entre 70 a 90°C, com um pH de cerca de 10,5, durante 2 a 4 horas [15,27,28].

Os metais de transição causam a decomposição de H_2O_2 , formando radicais, e a remoção destes numa sequência TCF é bastante importante visto que o H_2O_2 é aplicado cedo na sequência e cargas muito elevadas. A remoção destes metais pode ser feita através da introdução de uma etapa quelante, usando quelantes como o DTPA, a pH moderado, complexando assim os iões metálicos presentes na pasta [15,28].

No caso da Caima S.A. este estágio utiliza uma carga de $NaOH$ de 1-1,5%, a uma temperatura de 80°C durante 2-3 horas [25].

1.4 Pasta Solúvel

A pasta solúvel é uma pasta que possui mais de 90% de celulose pura, em forma de α -celulose, uma baixa quantidade de hemiceluloses (entre 3 a 6%) e quantidades vestigiais de lenhina e outras impurezas, tendo propriedades especiais, tal como um alto nível de brancura e uma distribuição molecular uniforme. Os parâmetros de qualidade chave para a pasta solúvel incluem o conteúdo de α -celulose, a solubilidade do alcali, o grau de polimerização, a distribuição do peso molecular, a reatividade e a viscosidade intrínseca. Cerca de 77% da pasta solúvel produzida mundialmente é usada para produzir fibras celulósicas, tal como a viscose e filamentos de fios usados principalmente na indústria têxtil e é também usada para produzir acetatos. O uso da pasta solúvel depende da sua pureza (conteúdo de celulose), o que depende maioritariamente do seu processo de produção [15,29,30].

Há dois principais processos usados para produzir pasta solúvel, o processo ao sulfito no qual se obtém uma pasta com um conteúdo de celulose de cerca de 92%, sendo que este valor pode chegar aos 96% usando um tratamento de purificação alcalino, e o processo de pré-hidrólise do sulfato que produz uma pasta com uma percentagem de celulose de 96% [30].

A presença de quantidades excessivas de hemiceluloses na pasta solúvel pode ter efeitos negativos no processo de produção de viscose, por exemplo, uma pobre filtrabilidade da viscose e uma xantogenação incompleta da celulose. As hemiceluloses, particularmente a xilose, podem também causar a descoloração dos produtos da viscose [29].

1.4.1 Produção de viscose

A tecnologia mais importante para a produção de fibras de celulose regenerada, o processo da viscose, foi desenvolvido por Charles F. Cross e Edward J. Bevan a partir da pasta solúvel. O processo inicia-se com a etapa da mercerização onde se dá a reação da pasta solúvel com hidróxido de sódio, devendo-se deixar este passo demorar o tempo necessário de forma a que a solução de NaOH penetre na celulose, convertendo parte dela em alcali-celulose. A maioria das hemiceluloses e celulosas de baixo peso molecular são dissolvidas pelo hidróxido de sódio, para além disso a celulose é “ativada” pelo inchar das fibras e pela quebra intra- e intermolecular das ligações de hidrogénio entre as cadeias da celulose devido à solução de NaOH. É importante que as hemiceluloses e a celulose- β e γ sejam removidas, sendo a remoção destas celulosas vital, visto que estas irão consumir dissulfureto de carbono durante a xantogenação e potencialmente deteriorar a qualidade da fibra. A alcali-celulose passa então por um pré-amadurecimento de forma a despolimerizar a celulose até graus de polimerização mais baixos, de forma a obter uma solução de viscose com a viscosidade e a concentração de celulose certas. De seguida passa-se para a etapa de xantogenação onde se dá a reação entre o dissulfureto de carbono (CS_2) e a alcali-celulose para formar o xantato de celulose. Neste passo existem reações secundárias, que levam à formação de subprodutos como o tritiocarbonato de sódio (Na_2CS_3) que dão a típica cor amarela alaranjada ao xantato. O xantato de celulose é então dissolvido em solução aquosa de NaOH, e os maiores substituintes do xantato de celulose forçam a separação das cadeias, reduzindo as pontes de hidrogénio entre as cadeias, permitindo que a água penetre nas

mesmas, levando assim à formação de uma solução que por ter uma elevada viscosidade foi chamada de viscose. A viscose é depois deixada a amadurecer, onde se dá a redistribuição dos grupos xantato e alguns são removidos das cadeias celulósicas. Depois a viscose é filtrada de forma a remover materiais que não se dissolveram e que podem interromper o processo de fiação ou causar defeitos nos filamentos dos fios. Para a produção de filamentos de viscose, a solução de viscose é introduzida nos fiadores, que têm centenas de pequenos buracos, dentro de um banho de ácido, constituído essencialmente por ácido sulfúrico (H_2SO_4), sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de zinco ($ZnSO_4$), onde a celulose é regenerada na forma de longos filamentos. A composição do banho determina a razão de regeneração de celulose e portanto a sua capacidade de esticar e o alinhamento da cadeia de celulose na fibra da viscose. Os filamentos são esticados enquanto as cadeias da celulose ainda estão maleáveis, levando a que estas se estiquem e se orientem, e à medida que estas se tornam mais paralelas formam-se pontes de hidrogénio que fornecem aos filamentos as propriedades necessárias para o uso com fibras têxteis. Na Figura 8 encontram-se as reações envolvidas no processo da produção de viscose. Na Figura 9 observa-se um esquema resumo do processo de produção de viscose [15,31–35].

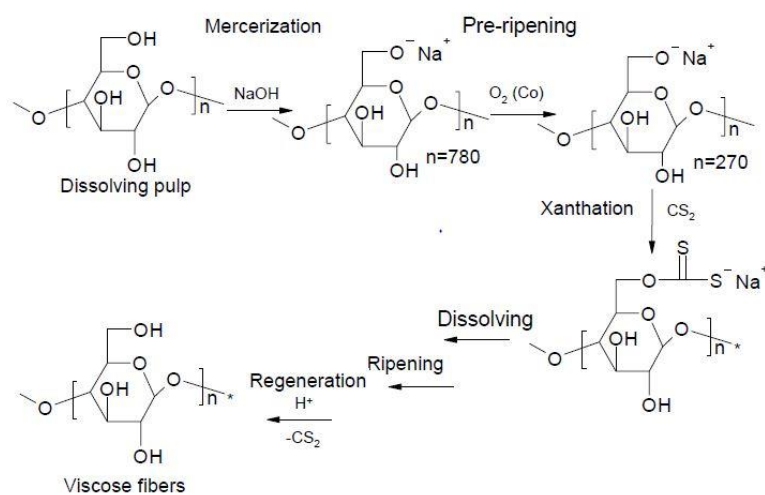


Figura 8- Reações envolvidas no processo da produção de viscose [31]

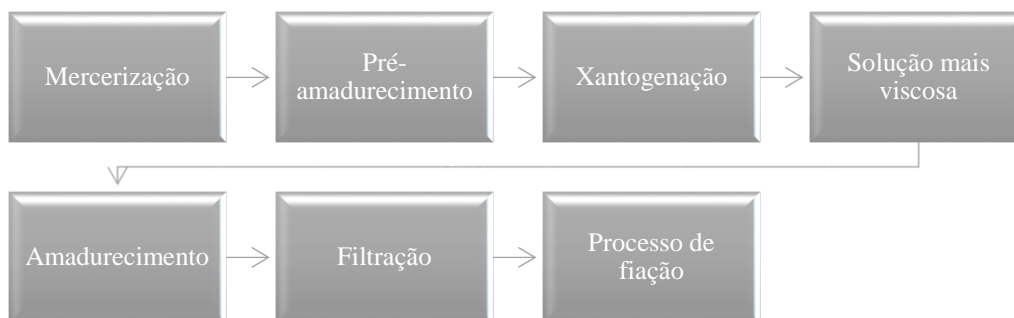


Figura 9- Esquema simplificado do processo de viscosidade

1.4.2 Parâmetros de qualidade da pasta solúvel

1.4.2.1 Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca está relacionada com o comprimento das cadeias da celulose e pode ser medida em diferentes solventes. Normalmente a viscosidade intrínseca desejável das pastas solúveis é entre a gama de 400 a 600 mL/g, que depois é reduzida para 200 a 250 mL/g após o passo de pré-amadurecimento durante o processo de produção de viscosidade. Se a viscosidade de partida for muito baixa pode causar um inchaço do tipo gel da solução de viscosidade, o que dificulta a filtração e que pode afetar negativamente a resistência física da fibra celulósica resultante. Por outro lado, se a viscosidade for muito elevada irá causar uma fraca homogeneidade nas reações de mercerização e de xantogenação [29,31].

1.4.2.2 Distribuição do peso molecular

É desejável que haja uma distribuição de peso molecular uniforme na pasta solúvel, de forma a assegurar reações homogêneas, como a de mercerização e xantogenação durante a produção de viscosidade. Geralmente, a pasta produzida pelo processo ao sulfito tem uma gama mais larga de distribuição do peso molecular e um índice de polidispersidade (PDI) maior (7,6- 8,5), podendo isso resultar em consequências indesejáveis em termos de processabilidade e de propriedades da viscosidade [29].

1.4.2.3 Solubilidade do alcali

A pureza da pasta pode ser determinada pelo método de análise intitulado por resistência do alcali, sendo este baseado na determinação do resíduo (R_{10}, R_{18}) ou da solubilidade (S_{10}, S_{18}) das pastas à temperatura ambiente [32].

A solubilidade de uma pasta é determinada através da titulação da matéria orgânica dissolvida no filtrado oxidado por dicromato de potássio e fornece informação acerca da degradação da celulose e da perda ou retenção de hemiceluloses durante os processos de cozimento e de branqueamento. As pastas são sujeitas a extrações com 10% e 18% de *NaOH*. A solução de *NaOH* a 18% dissolve as frações mais pequenas das hemiceluloses, enquanto que a solução a 10% dissolve quer as hemiceluloses quer as celuloses de cadeia mais pequenas. As resistências do alcali (R_{10} , R_{18}) estão diretamente relacionadas com o processamento alcalino das pastas solúveis, e dependem dos valores da solubilidade (S_{10} , S_{18}) através das Eq. 6 e Eq. 7. A resistência alcali indica a fração da pasta que é insolúvel em hidróxido de sódio a diferentes concentrações do mesmo [15,32].

$$S_{18} = 100 - R_{18} \quad \text{Equação 6}$$

$$S_{10} = 100 - R_{10} \quad \text{Equação 7}$$

Para obter uma fibra de viscose com uma resistência elevada, deve-se utilizar uma pasta com elevado valor de R_{10} e R_{18} , visto que valores elevados indicam que as hemiceluloses e a celulose de baixo peso já foram dissolvidas, o que no processo de produção de viscose é muito útil, uma vez que as hemiceluloses deterioram a resistência da viscose final, reduzindo a sua qualidade e pode até mesmo causar descoloração no produto final. Ter uma pasta com elevados valores de R_{10} e R_{18} é então um parâmetro que pode indicar a produção de uma boa viscose, sabendo-se que as hemiceluloses serão dissolvidas na sua maioria na etapa de mercerização. Para uma boa viscose deve-se ter um valor de R_{10} de cerca de 91,24% e R_{18} de cerca de 94,56% [36].

Um método analítico da viscose é a determinação de α -, β - e γ - celulose da pasta. A α -celulose é a fração da pasta que não é solúvel em *NaOH*, a β -celulose é solúvel em *NaOH*, sendo que o seu conteúdo deve ser mantido ao seu mínimo visto que se irá regenerar no banho ácido da produção de viscose e entupir o fiador ou enfraquecer as fibras [32].

1.4.2.4 Conteúdo de α -celulose

A determinação do conteúdo de α -celulose na pasta é feito de forma semelhante à determinação do R_{18} e R_{10} , só que neste caso faz-se com 17,5% e 9,45% de *NaOH* a 25°C. A fração solúvel consiste em β - e γ - celulose e é determinada volumetricamente

pela oxidação com dicromato de potássio, e a fração insolúvel consiste em α -celulose. A α -celulose indica a celulose não degradada e com maior peso molecular da pasta, enquanto que a β -celulose indica a celulose degradada e a γ -celulose consiste principalmente em glucooligosacarídeos. A pasta melhor é aquela que possui maior conteúdo de α -celulose e menor conteúdo de β - e γ -celulose, sendo que para uma boa viscose deve-se ter um valor de α -celulose entre 91-92% [37].

1.4.2.5 Reatividade

A reatividade está relacionada com a acessibilidade dos químicos para a celulose, o que significa a relativa facilidade com que os grupos hidroxilo reagem com os reagentes, o que depende da estrutura e morfologia da fibra. Na produção de viscose, a reatividade é usada para controlar os processos de mercerização e xantogenação, sendo que a reatividade da celulose para o dissulfureto de carbono é um dos parâmetros de qualidade mais importantes, e sua medição pode ser feita determinando o valor da filtrabilidade da viscose [15,32,38,39].

O termo reatividade das pastas solúveis é usado de diferentes formas, sendo equivalente a termos como “acessibilidade”, “rendimento” e “processabilidade”. Para os produtores de viscose, reatividade pode significar um menor tempo de pré-amadurecimento, que por sua vez depende do grau de polimerização, densidade da celulose e do grau de mercerização. Para que haja uma boa homogeneidade da viscose e baixa quantidade de dissulfureto de carbono a usar, é desejado que haja uma elevada reatividade, diminuindo os custos de produção e o impacto ambiental. Em termos químicos, a reatividade significa a capacidade dos reagentes acederem aos grupos livres hidroxilo numa cadeia de celulose e formarem ligações covalentes. A reatividade é influenciada pela presença de celulose II, que é mais estável, possui mais ligações de hidrogénio intermoleculares e agrupamento mais denso das cadeias de celulose devido ao posicionamento antiparalelo das moléculas comparativamente com a celulose I que tem um arranjo paralelo [32,39,40].

Existem dois principais métodos para determinar a reatividade da pasta solúvel, a filtrabilidade e o método de Fock. O teste de reatividade de Fock é um processo em microescala que simula o processo industrial da viscose, no qual uma amostra de pasta solúvel é dissolvida em meio alcalino, em NaOH, levando à formação de xantato de celulose devido à reação com CS_2 . As fibras de celulose regenerada são então formadas

através de um tratamento com ácido sulfúrico e a sua quantidade é determinada baseada no método de oxidação de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). O teste de Fock pode ser feito recorrendo a diferentes quantidades de NaOH, sendo os mais comuns 7,8 e 9%. Por outro lado a reatividade pode ser medida recorrendo à filtrabilidade, na qual a solução de viscose é filtrada através de um filtro de forma a remover as partículas sólidas que podem entupir a fieira no processo de produção de fibras. A filtrabilidade mede-se então tendo em conta o que diferentes volumes de viscose demoram a filtrar, o que pode indicar a qualidade da viscose e a forma como esta se irá comportar no processo de fiação. Para a produção de uma boa viscose deve-se ter valores de reatividade de Fock entre 60-75% e a filtrabilidade não deve ultrapassar os 100 segundos [31,40,41].

1.4.3 Propriedades da Viscose

As fibras de viscose possuem excelentes propriedades estéticas tal como as fibras de seda, nomeadamente a suavidade do toque. A viscose mostra propriedades (Tabela 4) semelhantes às do algodão ou a outras fibras celulósicas devido à presença de celulose na sua estrutura. Porém a viscose absorve mais humidade comparativamente com o algodão. Suavidade, conforto e facilidade em tingir com cores são outras propriedades favoráveis das fibras de viscose. As fibras de viscose possuem uma elevada força enquanto secas e uma elevada resistência à abrasão, mas têm uma pobre resiliência e por sua vez possuem problemas associados à formação de rugas. A sua resistência ao calor é ligeiramente mais baixa do que a do algodão [42]. O título Tex de um fio corresponde ao peso, em gramas, de 1000 metros de fio e representa a massa linear dos fios.

Tabela 4- Propriedades de fibras de viscose [43]

	Viscose
Resistência à tração (cN/tex)	20-24
Alongamento no estado seco (%)	20-25
Resistência à tração no estado húmido (cN/tex)	10-15
Resistência relativa no estado húmido (%)	55
Alongamento no estado húmido (%)	25-30
Grau de polimerização	250-350
Retenção de água (%)	90-100

Cristalinidade (%)	25
Tendência para fibrilação	1

1.4.4 Outras fibras de celulose regeneradas

Para além da viscose existem outras fibras de celulose regenerada, nomeadamente as fibras Modal, sendo feitas a partir de madeira de faia. Estas são fibras de viscose com uma melhoria em relação à viscose regular, no que toca à tenacidade ao húmido e à recuperação da elasticidade. As propriedades deste tipo de fibras são iguais às da viscose regular, porém possuem uma menor capacidade de absorver água e uma maior resistência no estado húmido. As fibras Modal são distinguidas das restantes devido à sua suavidade extra [43,44].

Por outro lado existe outro tipo de fibras, mais amigas do ambiente, chamadas *Lyocell*. Esta é uma fibra produzida também a partir de pasta solúvel, sendo o seu processo de produção mais complicado e dispendioso do que o da viscose regular. Neste caso a celulose é dissolvida diretamente em óxido de N-metilmorfolina (NMMO) ou em líquidos iónicos, passando através de um espaço de ar e precipitando em água. Os tecidos feitos a partir deste tipo de fibra são muito suaves ao toque e têm boas propriedades de drapabilidade (capacidade de um tecido para formar dobras plissadas quando sujeito ao seu próprio peso). A razão para para que tanto as fibras Modal como as *Lyocell* possuírem melhores propriedades do que a viscose regular prende-se com o facto de estas possuírem um maior grau de polimerização, maior grau de orientação e maior cristalinidade [43,45].

2. Procedimentos Experimentais

2.1 Teor de matéria seca

A determinação do teor de matéria seca da pasta baseia-se na técnica de análise TA Nr. 52/01.03 da Caima-Indústria de Celulose, S.A.. Esta técnica faz-se sempre a par de outras análises efetuadas de forma a determinar a massa da amostra sem humidade.

Pesou-se duas amostras de pasta em pesa-filtros previamente tarados e levaram-se à estufa, com a tampa aberta, a $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ durante cerca de 3 horas. Passado esse tempo retiraram-se as amostras da estufa, fechando-as com a tampa, e deixando-as arrefecer num exsiccador durante 45 minutos. Após o arrefecimento pesou-se novamente o pesa-filtros com a pasta seca no seu interior. Os resultados das determinações em paralelo não devem diferir mais do que 0,5% em massa do seu valor médio. O valor do teor de matéria seca (TMS) é dado pela Equação 8.

$$TMS = \frac{m_{\text{pasta,após secagem}}}{m_{\text{pasta,antes secagem}}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

2.2 Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca determinou-se com base na técnica de análise TA Nr. 52/01.09, a qual teve por base a norma ISO 5351:2010 que especifica um método através do qual se determina a viscosidade a partir da dissolução da pasta em CED (Cuprietilenodiamina).

2.3 Teor de alfa-celulose

O teor de alfa-celulose foi determinado com base na técnica de análise TA Nr. 52/01.08, a qual teve por base a norma TAPPI T203 cm-99. Nesta análise pesou-se cerca de 1,5g de uma amostra de pasta, e pesou-se paralelamente duas amostras para a determinação do teor de matéria seca.

Colocou-se a amostra num copo de forma alta de 300 mL e adicionou-se gradualmente pequenas quantidades de NaOH a 17,5%, mercerizando muito bem e aos poucos a pasta com a ajuda de uma vareta de forma a que toda a amostra se desintegrasse, até perfazer um volume de 100 mL de NaOH. Colocou-se o copo num banho a $25\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ e deixou-se passar 30 minutos. Findo esse tempo adicionou-se 100 mL de água

destilada e deixou-se ficar no banho mais 30 minutos, perfazendo um tempo total de extração de cerca de 60 minutos. Após esse tempo agitou-se a suspensão da pasta e transferiu-se para um cadinho filtrante de forma a filtrar a suspensão obtida. Desprezaram-se os primeiros 10 a 20 mL do filtrado e recolheu-se cerca de 100 mL para um frasco lavado e seco.

De seguida pipetaram-se 25 mL do filtrado obtido e 10 mL de dicromato de potássio a 0,5N para um erlenmeyer de 250 mL. Com cuidado, adicionou-se 50 mL de ácido sulfúrico concentrado, tendo em atenção que esta é uma reação extremamente exotérmica e daí haver grande libertação de energia. Deixou-se a solução permanecer quente durante 15 minutos e depois adicionou-se 50 mL de água destilada, deixando arrefecer até à temperatura ambiente. Para finalizar, adicionou-se 2 a 4 gotas de indicador de Ferroína e titulou-se com solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) a 0,1N, até à viragem para uma cor púrpura.

Paralelamente preparou-se um ensaio branco, no qual se substituiu o filtrado por 12,5 mL de NaOH a 17,5% e 12,5 mL de água destilada. Titulou-se igualmente o branco, de forma a obter o volume gasto de SFA nesta titulação.

O conteúdo de alfa-celulose é determinado a partir da Equação 9.

$$\alpha - \text{celulose} = 100 - \frac{6,85 \times (V_{SFA, \text{branco}} - V_{SFA, \text{ensaio}}) \times N_{SFA} \times 20}{V_{\text{filtrado}} \times m_{\text{amostra}} \times TMS} \quad \text{Equação 9}$$

Onde $V_{SFA, \text{branco}}$ e $V_{SFA, \text{ensaio}}$ correspondem ao volume de sulfato ferroso amoniacal gasto no ensaio em branco e no ensaio, respetivamente. N_{SFA} representa a concentração de sulfato ferroso amoniacal, V_{filtrado} o volume de filtrado, m_{amostra} a massa da amostra e TMS o teor de matéria seca.

2.4 Resistências alcalinas a 10% e 18% de NaOH (R_{10} e R_{18})

As resistências alcalinas a 10% e 18% de NaOH foram determinadas com base na ISO 692-192. Pesaram-se duas amostras de 1,5 g de pasta e paralelamente pesaram-se mais duas para determinação do teor de matéria seca. Colocou-se as amostras de pasta em copos de vidro e adicionou-se 100 mL de solução de NaOH a 10% e a 18% previamente conservadas a 25°C em cada copo. A adição de NaOH foi feita de forma lenta e gradual de forma a mercerizar muito bem as amostras de pasta em cada copo com

o auxílio de uma vareta. Após este processo deixou-se repousar durante 60 minutos, ao fim do qual se procedeu à filtração das amostras a vácuo. Após se ter obtido o filtrado, adicionou-se aos erlenmeyers de 250 mL, 10 mL do filtrado, 10 mL de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,5N e 30 mL de ácido sulfúrico concentrado, deixando-se ocorrer a reação durante 15 minutos. Após esse período de tempo adicionou-se 50 mL de água a cada erlenmeyer e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente. De seguida adicionou-se 2 a 4 gotas de indicador de ferroína e titularam-se as amostras com solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) até haver uma mudança de cor para vermelho acastanhado.

Paralelamente preparou-se um ensaio branco, no qual se colocou em vez do filtrado, 10 mL de $NaOH$ a 10% e 18% respetivamente, de forma a conhecer o volume de SFA gasto na titulação dos brancos.

A resistência alcalina, R_{10} e R_{18} , é determinada a partir da Equação 10.

$$R_{10/18} = 100 - \frac{6,85 \times (V_{SFA,branco} - V_{SFA,ensaio}) \times N_{SFA}}{m_{amostra} \times TMS} \quad \text{Equação 10}$$

2.5 Teor de Pentosanas

O teor de pentosanas na pasta foi determinado com base na técnica de análise TA Nr. 52/01.26, a qual teve por base a norma TAPPI T 223 cm-01. Pesou-se cerca de 1,5 g de pasta, pesando-se paralelamente duas amostras para determinação do teor de matéria seca.

Colocou-se a amostra de pasta num balão adicionando-se 20 g de $NaCl$ e 100 mL de HCl a 3,85N juntamente com algumas esferas de vidro. Ligou-se o balão ao aparato de destilação e adicionou-se 250 mL de HCl a 3,85 N ao conta-gotas que se encontra em cima do balão. Ligou-se a manta de aquecimento e deixou-se destilar o ácido a uma velocidade uniforme de 2,5 mL por minuto. Durante a destilação deve manter-se constante o volume de 100 mL de HCl , devendo-se por isso ir adicionando através do conta-gotas incrementos de 25 mL de HCl por cada 25 mL de destilado recolhido. Recolheu-se no fim, num erlenmeyer de 250 mL, 225 ± 10 mL de destilado.

De seguida transferiu-se o destilado para um balão volumétrico de 250 mL com a ajuda de um funil, e perfez-se com HCl até à marca, agitando-se no final. Pipetou-se 5 mL do destilado para um balão de 50 mL, adicionando-se de seguida 25 mL de reagente orcinol, agitou-se e colocou-se o balão num banho a $25 \pm 1^\circ C$ durante 1 hora. Ao mesmo

tempo preparou-se um ensaio branco, no qual se introduzia 5 mL de HCl e 25 mL de orcinol, colocando-se também este no banho. Passado o tempo adicionou-se etanol até ao menisco do balão e voltou a colocar-se os balões no banho termostatizado durante mais 1 hora. Por último, leu-se a absorvância do branco e da amostra num espetofotómetro a um comprimento de onda de 630 nm.

O teor de pentosanas é calculado recorrendo à Equação 11, na qual é necessário saber o valor correspondente à massa da xilana presente na amostra, sendo que esta é determinada a partir da reta de calibração pela Equação 12.

$$Pentosanas = \frac{m_{xilana}}{10 \times m_{amostra} \times TMS} \quad \text{Equação 11}$$

$$m_{xilana} = 38,407 \times A + 0,4858 \quad \text{Equação 12}$$

Onde m_{xilana} representa a massa de xilana presente na amostra, $m_{amostra}$ a massa da amostra, TMS o teor de matéria seca e A a absorvância.

2.6 Determinação da reatividade- Método de Fock

A determinação da reatividade foi efetuada através do método de Fock recorrendo à técnica de análise TA Nr. 52/01.25. Pesou-se cerca de 0,5000 g de pasta e transferiu-se para um erlenmeyer de 150 mL, âmbar, tarado com tampa e um agitador, adicionando-se 50 mL de $NaOH$ a 9% e deixou-se a reagir com a pasta durante 15 minutos sob agitação. De seguida adicionou-se 1 mL de dissulfureto de carbono, tapando-se imediatamente o erlenmeyer e levou-se a mistura a agitação durante 3 horas.

Após as 3 horas adicionou-se água destilada até se perfazer uma massa de cerca de 100 g, aproximadamente 45 mL e pesou-se o erlenmeyer registando-se o seu peso (P_1). Agitou-se até se obter uma mistura homogénea e recolheu-se 40 mL da mistura, levando-a a centrifugar a 5000 rpm durante 10 minutos.

Retirou-se 10 mL do clarificado, sem tocar no resíduo de fundo, para um balão de fundo redondo de 250 mL previamente tarado, e pesou-se novamente o balão registando-se o seu peso (P_2). Neutralizou-se o clarificado com 3 mL de ácido sulfúrico a 20%, e deixou-se a mistura a reagir entre 15 a 20 horas, tempo no qual a celulose regenerou.

Findo o tempo da reação, adicionou-se 20 mL de ácido sulfúrico a 68% e agitou-se a mistura durante 1 hora, ao fim da qual se adicionou 10 mL de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,167M e algumas esferas de vidro de forma a se levar a refluxo durante 1 hora. Deixou-se a mistura arrefecer até à temperatura ambiente e depois transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL, perfazendo-se o volume com água destilada.

Recolheu-se 20 mL da solução para um erlenmeyer, adicionou-se 5 mL de iodeto de potássio a 10% e algumas gotas de indicador de amido e titulou-se com tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) a 0,1M até viragem da cor para verde pálido, registando-se o volume de titulante gasto.

A reatividade de Fock é determinada a partir da Equação 13, na qual se recorre ao uso das Equação 14 e 15.

$$Reatividade_{Fock} = \frac{m_{celulose,regeneada}}{m_{amostra \times TMS}} \times \frac{P_1}{P_2} \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

$$m_{celulose,regeneada} = n_{K_2Cr_2O_7} \times \left(\frac{M_{celulose}}{4} \right) \quad \text{Equação 14}$$

$$n_{K_2Cr_2O_7} = (V_{K_2Cr_2O_7} \times C_{K_2Cr_2O_7}) - \left(V_{Na_2S_2O_3} \times C_{Na_2S_2O_3} \right) \times \left(\frac{V_{total}}{V_{titulado}} \right) \times \frac{1}{6} \quad \text{Equação 15}$$

Onde $m_{celulose,regeneada}$ representa a massa de celulose regenerada, P_1 a massa do clarificado contido no erlenmeyer de 150 mL, P_2 a massa do clarificado contido no balão de fundo redondo de 250 mL, $n_{K_2Cr_2O_7}$ o número de moles de dicromato de potássio que reagiram com a celulose, $M_{celulose}$ a massa molecular da celulose, $V_{K_2Cr_2O_7}$ o volume de dicromato de potássio, $C_{K_2Cr_2O_7}$ a concentração de dicromato de potássio, $V_{Na_2S_2O_3}$ o volume de tiosulfato de sódio, $C_{Na_2S_2O_3}$ a concentração de tiosulfato de sódio, V_{total} o volume total da solução preparada e $V_{titulado}$ o volume da solução titulada.

2.7 Filtrabilidade

A determinação da filtrabilidade foi feita com base no procedimento desenvolvido na fábrica da Caima baseado na norma chinesa FZ/T 50010.13-2011.

Neste caso pesou-se cerca de 15,50 g de pasta, partida em pedaços pequenos sem recorrer a objetos cortantes. Colocou-se a amostra num frasco de 500 mL âmbar e adicionaram-se 361 mL de $NaOH$ a 13,7% (m/m). Levou-se o frasco com a mistura a um

agitador em hélice durante 5 minutos a 3000 rpm. De seguida, adicionaram-se 14 mL de dissulfureto de carbono fechando-se bem o frasco com uma rolha resistente, selou-se com parafilme e fita-cola e levou-se a um agitador horizontal durante 15 minutos a 800 rpm. Após esse tempo, colocou-se o frasco no sulfonador a rodar a 15 rpm, durante 4 horas. Por fim, filtrou-se a viscosa produzida através de um filtro de aço, fixo por cima de uma proveta, cronometrando o tempo da filtração e registando o tempo que levou a filtrar 25, 50, 125 e 150 mL da viscosa. A filtrabilidade é determinada através da Equação 18.

$$T_1 = t_{50} - t_{25} \quad \text{Equação 16}$$

$$T_2 = t_{150} - t_{125} \quad \text{Equação 17}$$

$$\text{Filtrabilidade} = T_2 - T_1 \quad \text{Equação 18}$$

Onde T_1 representa a diferença entre o tempo que demora a filtrar 50 mL e 25 mL de viscosa e T_2 a diferença entre o tempo que demora a filtrar 150 mL e 125 mL de viscosa

2.8 Produção de fibras de viscosa

O procedimento para a produção de fibras de viscosa divide-se em duas etapas: a produção de viscosa e a sua regeneração em banho ácido de forma a produzir as fibras.

A primeira etapa foi realizada com base no procedimento usado na tese de Doutorado de Peter Strunk [32], tendo sido feitas bastantes alterações tendo em conta o material e as condições disponíveis para esta dissertação. Este procedimento iniciou-se com o passo de mercerização, pesando-se 20 g de pasta em matéria seca (cerca de 21,50 g de pasta original). Colocou-se a amostra de pasta num copo alto de vidro e adicionou-se 800g de $NaOH$ a 18% (m/m). Após a adição do $NaOH$ transferiu-se o copo de vidro para um banho a 40°C e iniciou-se a agitação da mistura com um agitador mecânico durante 20 minutos, a uma rotação de cerca de 775 rpm. O segundo passo foi a compressão, na qual se pretende retirar todo o excesso de $NaOH$ presente na mistura. Para isso transferiu-se a mesma para um pano de nylon inerte, o qual se comprimiu de forma a que todo o $NaOH$ em excesso fosse expulso da pasta, ficando-se com um bolo de pasta. O terceiro passo foi a trituração que tem como objetivo partir em pequenos pedaços o bolo de alcali celulose (AC) obtido na etapa anterior, de forma a que todos os nós se partam e a densidade da fibra reduza para facilitar a penetração de químicos mais tarde. Partiu-se o bolo de AC em pedaços pequenos e colocou-se num copo de vidro dentro de um banho a 40°C durante 45 minutos. O quarto passo foi o pré-amadurecimento que é crucial no que toca à diminuição do grau de polimerização e por sua vez da

viscosidade, no qual se recolheram 50g de AC triturada para um copo de vidro, tapando-se o mesmo com parafilme perfurado. Colocou-se o copo num banho termostatzado com agitação a 50°C e deixou-se a agitar durante 2 horas. O quinto passo foi a xantogenação, que se iniciou pela remoção do parafilme do copo de vidro, colocando-o num banho a 30°C dentro de uma hotte e adicionando-se então 15 mL de dissulfureto de carbono (CS_2). Com o frasco dentro do banho termostatzado tapou-se o mesmo com parafilme e iniciou-se a agitação durante 2h30m. Findo esse tempo, passou-se para o sexto passo, da dissolução do xantato de celulose, no qual se adiciona uma solução cáustica para promover o inchaço e água para dissolver o xantato. Parou-se a agitação do copo de vidro e adicionou-se 10 mL de $NaOH$ a 10% (m/m), voltou-se a iniciar a agitação do copo e deixou-se a reagir durante 10 minutos. De seguida suspendeu-se a agitação e colocou-se o copo num banho de gelo a 5°C, sendo que é muito importante manter a temperatura baixa para assegurar que nenhum xantato é decomposto antes da dissolução da celulose. Voltou-se a iniciar a agitação, mas desta vez com um agitador mecânico e após 30 minutos adicionou-se 70 mL de água destilada, deixando-se a agitar durante 1h30m. Por último o passo de amadurecimento, no qual se findou a agitação e se retirou o copo de vidro do banho de gelo, deixando o mesmo bem tapado com parafilme na hotte à temperatura ambiente. Deixou-se o amadurecimento acontecer durante pelo menos 16 horas. Nas Figuras 10 e 11 é possível observar imagens de alguns pontos deste procedimento.

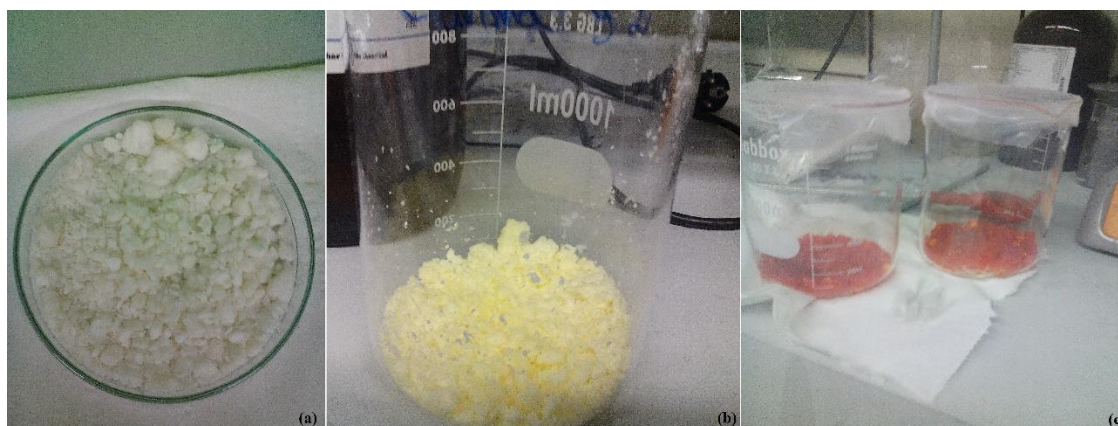


Figura 10- Passos do procedimento da viscose. (a)- AC triturada; (b)- AC após adição de CS_2 ; (c)- Após xantogenação

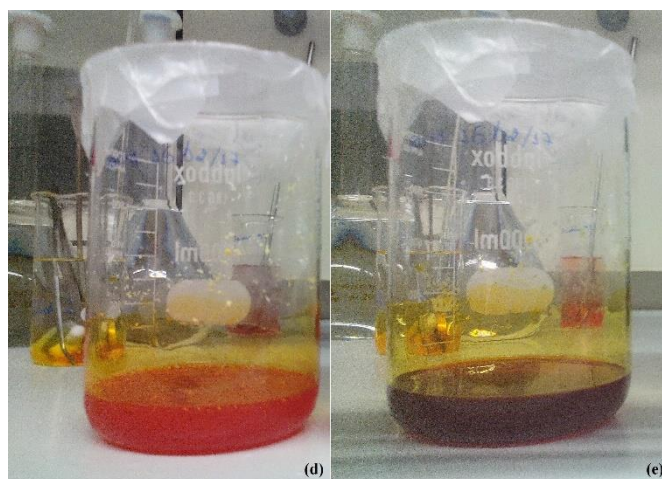


Figura 11- Passos do procedimento da viscose. (d)- Após dissolução; (e)- Após amadurecimento

A segunda etapa é o chamado “wet spinning”, ou seja, a regeneração da viscose em banho ácido composto por ácido sulfúrico, sulfato de sódio e sulfato de zinco. É nesta etapa que são obtidas as fibras de viscose, as quais mais tarde são estudadas as suas propriedades físicas e mecânicas. Para este procedimento prepararam-se 20 L de banho ácido, cuja concentração de cada um dos compostos está presente na Tabela 5. Este procedimento realizou-se num aparelho específico para o efeito (Figura 12), o qual contém uma fieira que é composta por diversos buracos de tamanhos microscópicos, sendo o de $15\mu m$ usado neste trabalho.

Tabela 5- Composição, em concentração, do banho ácido [46]

H_2SO_4 (g/L)	Na_2SO_4 (g/L)	$ZnSO_4$ (g/L)
120	310	27,5

Nesta etapa a viscose obtida anteriormente foi transferida para um tubo de armazenamento deste equipamento que depois através de uma bomba foi puxada para dentro da fieira, sendo que mal o conteúdo da viscose começou a entrar em contacto com o banho ácido a celulose começou a regenerar produzindo milhares de pequenos fios que saíam disparados da fieira. Estes fios percorreram o banho até chegar a um ponto no qual se começaram a agregar formando um único fio mais forte, que depois foi então enviado para os rolos que por tensão esticaram a fibra e fizeram-na passar no banho de lavagem constituído por água. A velocidade de débito da bomba foi variando um pouco tendo em conta a viscosidade da pasta usada, uma vez que esta velocidade em conjunto com a

velocidade de rotação do primeiro rolo devem ser adequadas de maneira a que consigam sair fibras de forma contínua e com tensão suficiente, mas não demasiado rápidas que não tenham tempo de regenerar no banho. Na Tabela 6 encontra-se a gama de valores correspondentes ao caudal de débito da bomba e de todos os rolos do equipamento.

Tabela 6- Gama de valores correspondente ao caudal de débito da bomba e dos quatro rolos do equipamento de *wet spinning*

Caudal de débito da bomba (cm^3/min)	Rolo 1 (rpm)	Rolo 2 (rpm)	Rolo 3 (rpm)	Rolo 4 (rpm)
0,75-4,35	4,74-10,05	5,00-9,15	5,31-11,19	6,38-9,82

Na Figura 12 apresenta-se o equipamento ao qual se recorreu para este procedimento, no qual é possível observar o banho de regeneração que ao formar fibras estas são enviadas para os diferentes rolos passando pelo banho de lavagem com água.

No caso desta dissertação, pelo facto das fibras serem fracas e se partirem com muita facilidade este procedimento não foi possível realizar de forma eficaz, visto que não se conseguiu fazer passar as fibras por todos os rolos e foi portanto necessário retirar fibras dos rolos iniciais, fazendo-se uma lavagem com água posteriormente.

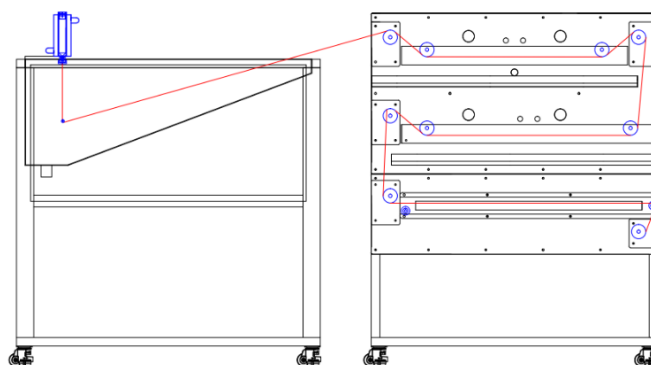


Figura 12- Equipamento utilizado para a produção das fibras de viscose

2.9 Caracterização de fibras

2.9.1 Caracterização por FTIR-ATR e Raios-X

A caracterização química das fibras têxteis de viscose realizou-se recorrendo a dois tipos de análise, o método FTIR-ATR e a difração de Raios-X.

A análise através do método FTIR-ATR foi feita recorrendo ao equipamento Perkin-Elmer Spectrum 100, no qual os espectros foram registrados numa gama de ondas de 750-4000 cm^{-1} com resolução de 2,0 cm^{-1} e com uma acumulação de 64 scans. A análise por difração de Raios-X foi feita recorrendo a um difratómetro de Raios-X de pós modelo PANalytical Empyrean usando uma fonte de Cu-K α ($\lambda=0,154$ nm) numa gama de 2θ entre 2-40° e um varrimento de 0,02°/scan na gama de ângulos 4-45°.

2.9.2 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica das fibras têxteis de viscose realizou-se segundo a norma EN ISO 2062:2009 através do equipamento Statimat M, tendo-se obtido os valores da força necessária para levar a fibra à rutura, que se traduzirá em tenacidade, e o valor do alongamento máximo para cada uma das fibras têxteis.

2.9.3 Análise microscópica

A análise microscópicas das fibras têxteis de viscose foi realizada recorrendo a um Microscópio ótico de luz transmitida, através do qual foi possível observar as fibras de uma forma mais pormenorizada através de duas perspetivas, secção longitudinal e secção transversal. No caso da secção transversal introduziu-se a amostra de fibra têxtil de viscose numa matriz de fibras sintéticas e colocou-se o conjunto numa lamela de forma a observar ao microscópio.

3. Análise e discussão de resultados

Nesta secção do trabalho serão expostos e discutidos os resultados obtidos experimentalmente. Nestes resultados são apresentados os diferentes tipos de fibras produzidas, com as suas propriedades mecânicas e físicas estudadas e comparadas com os parâmetros de qualidade da pasta.

3.1 Parâmetros de qualidade da pasta solúvel

A realização desta dissertação pressupunha a existência de pastas provenientes da Caima com parâmetros de qualidade diferentes entre si e preferencialmente com extremos, ou seja, com valores mínimos, intermédios e máximos para todos os parâmetros (viscosidade intrínseca, teor de pentosanas, reatividade, R10, R18 e teor de alfa-celulose). O primeiro passo foi a seleção dessas mesmas pastas, sendo que inicialmente se começou por estudar os parâmetros de qualidade da pasta Caima 92 por ser uma pasta de referência da Caima e de boa qualidade. A Caima 92 possui parâmetros de qualidade com valores mínimos para a maioria deles, nomeadamente a viscosidade que apresenta um valor bastante baixo, em que dificilmente se produzem pastas abaixo desse número. As restantes pastas foram um pouco mais difíceis de seleccionar, uma vez que era necessário ter valores em determinadas gamas e a única informação que se sabia acerca das pastas à saída da produção era a viscosidade intrínseca. Uma vez que apenas se sabia esse valor de antemão, as pastas foram então escolhidas tendo em conta este parâmetro de qualidade. Pelo facto de já se ter uma pasta com viscosidade baixa, passou-se então à seleção de pastas com valores intermédios, entre 500-550 mL/g, e outra com valor bastante elevado, cerca de 600 mL/g. Esta última pasta foi a mais difícil de obter visto que praticamente não existem pastas produzidas com valores tão elevados de viscosidade intrínseca, tendo sido realizadas várias análises a diferentes pastas. Porém como este é um método no qual existe um elevado erro entre medições feitas por diferentes operadores, nem sempre se obtiveram de imediato valores de viscosidade tão elevados como pretendido. Devido a este problema foi necessário fazer uma junção de várias pastas diferentes, que se encontravam guardadas no histórico de pastas da fábrica, que possuíam valores de viscosidade à volta de 590 mL/g e 610 mL/g, tendo-se formado então a pasta Composta com uma viscosidade bastante elevada tal como se pretendia. Todos os outros parâmetros foram determinados para cada uma destas pastas, havendo também extremos entre cada pasta. Apesar dos valores de R10, R18 e α -celulose não parecerem muito diferentes entre

si, isso é normal visto que estes parâmetros não têm uma variação tão elevada e notória como os outros parâmetros. É de notar que todas as análises efetuadas, exceto a filtrabilidade, foram realizadas em duplicado de forma a se obterem resultados mais fidedignos. Nas Tabelas 7 e 8 encontram-se os valores em forma de resumo de todos os parâmetros de qualidade.

Tabela 7- Resultados obtidos dos parâmetros de qualidade (viscosidade intrínseca, teor de pentosanas e reatividade de Fock)

Pastas	Viscosidade intrínseca (mL/g)	Teor de pentosanas (%)	Reatividade_{Fock} (%)
Caima 92	465	2,7	58,9
16/02/2017	509	2,8	67,3
10/03/2017	548	3,1	62,5
Composta	595	3,4	51,2

Tabela 8- Resultados obtidos dos parâmetros de qualidade (R10, R18, alfa-celulose e filtrabilidade)

Pastas	R₁₀ (%)	R₁₈ (%)	α-celulose (%)	Filtrabilidade (s)
Caima 92	90,1	94,6	91,9	8
16/02/2017	90,2	94,8	92,3	28
10/03/2017	90,4	94,4	92,5	NF*
Composta	91,3	95,2	92,1	NF*

*Não filtrou

Observando as tabelas anteriores verifica-se que existe uma relação entre vários parâmetros de qualidade bastante notória. Quanto maior a viscosidade intrínseca mais elevado é o teor de pentosanas, havendo uma maior quantidade de hemiceluloses na pasta. Quanto à reatividade de Fock observa-se que esta tem um valor mínimo quando a viscosidade é bastante elevada, sendo bastante abaixo de 60% que seria um valor a partir do qual a qualidade da viscose seria melhor. Consegue observar-se, tal como esperado, que as pastas com valores mais elevados de viscosidade foram as que não filtraram, demonstrando-se que a filtrabilidade tem uma forte correlação com a viscosidade. A pasta de 10/03/2017 possui uma reatividade dentro dos valores ideais porém esta pasta não filtrou devido ao facto da viscosidade ser bastante elevada.

3.2 Fibras têxteis de viscose

As fibras têxteis de viscose foram produzidas através do processo chamado *wet spinning* por regeneração da celulose presente na viscose. Durante o processo observaram-se diferenças na forma de regeneração e no comportamento das fibras formadas entre cada um dos tipos de viscose. Para todas as viscoses verificou-se que a regeneração da celulose não foi completa, apresentando estas ainda um tom um pouco amarelo, o que indica a presença de algum CS_2 . Isto deveu-se ao baixo tempo de residência através do qual os filamentos passaram no equipamento. De forma a retirar todo o excesso de CS_2 e visto que o tempo de lavagem durante o procedimento foi bastante baixo, as fibras obtidas foram colocadas em água durante algum tempo. O que se verificou foi que quanto maior a viscosidade da viscose pior era aparentemente a regeneração das fibras, ficando um pouco mais amarelas à medida que a viscosidade aumentava. Este pode ter sido o motivo das fibras não serem muito fortes e se partirem com facilidade à saída do primeiro rolo. Por essa razão o procedimento não foi muito eficaz, uma vez que o objetivo era fazer passar as fibras formadas por todos os rolos, e de seguida pelos banhos de lavagem. Porém visto que foi muito difícil fazer isso acontecer tiveram de se retirar as fibras entre o primeiro e o segundo rolo na maioria dos casos, de forma a se poderem obter fibras com o melhor estiramento possível. A viscose da Caima 92 por ser a menos viscosa foi a que exigiu um caudal emitido pela bomba mas baixo. Por outro lado as outras viscoses já necessitaram de um caudal de débito da bomba muito mais elevado de forma a expulsar o material para o banho ácido. A viscose na qual se sentiu mais dificuldades foi a da Composta, que por ter uma viscosidade mais elevada fez com que a fieira por vezes entupisse e o material não fosse expulso com tanta facilidade, e as fibras que se iam formando aparentemente pareciam mais quebradiças e desfibrilavam-se com mais facilidade.

Os valores de filtrabilidade obtidos para cada pasta indicam a facilidade com que a viscose passará pelos fiadores no processo de regeneração das fibras. Das pastas selecionadas existiram duas que não filtraram, indicando de imediato a existência de problemas futuros no processo de fiação. Porém, apesar destes resultados foi possível obter fibras para todas as pastas sem grandes problemas, sendo que a viscose da pasta com maior viscosidade não teve um processo passagem pelos fiadores tão suave, sendo isso indicação de que quanto maior for a viscosidade mais problemas se terão aquando do processo de formação das fibras.

Quanto à aparência das fibras a olho nu, presentes na Figura 13, observam-se algumas diferenças entre elas. As fibras da Caima 92 são as que aparentemente são mais fracas e se desfibrilam com bastante facilidade, encontrando-se estas com bastantes fios dispersos, não formando uma fibra com os fios todos juntos de forma coesa, daí se tornarem fibras mais fracas que se partem com facilidade. Em relação às fibras de 16/02/2017 estas já se encontram bastante mais coesas, com apenas um pouco de desfibrilação, tendo assim um aspeto mais resistente. As fibras de 10/03/2017 visualmente são bastante semelhantes às fibras anteriores, não se desfibrilando com muita facilidade. Quanto às fibras da Composta, estas são bastante mais lineares, formando uma fibra completa, sem haver praticamente desfibrilação nenhuma, porém também têm uma aparência mais amarelada do que as anteriores, sendo provavelmente CS_2 que ainda se encontra nas fibras e que não reagiu com o banho ácido, devido à sua elevada viscosidade. Apesar destas últimas durante o processo de *wet spinning* se desfibrilarem com mais facilidade, a verdade é que no fim e após secarem foram estas que visualmente apresentavam muito menos desfibrilação.

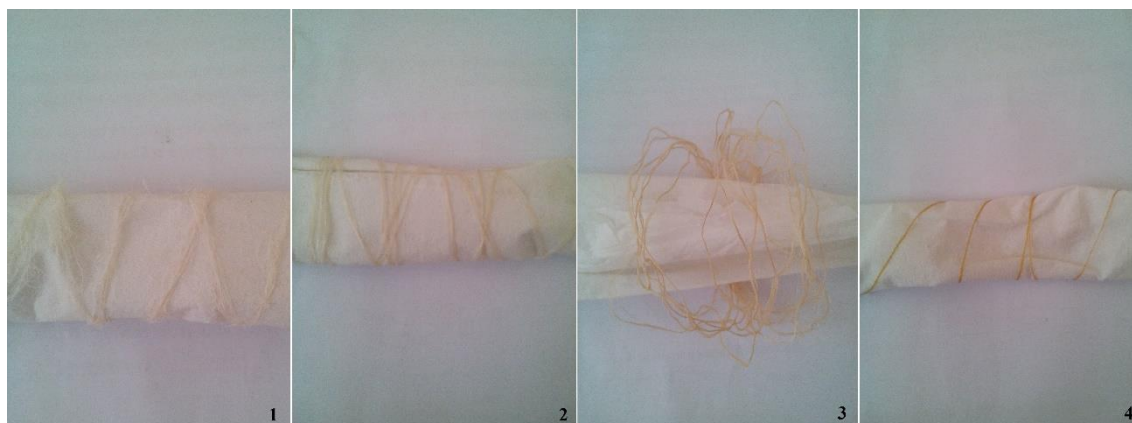


Figura 13- Imagens a olho nu das fibras têxteis de viscose produzidas. 1- Caima 92; 2- 16/02/2017; 3- 10/03/2017; 4- Composta

3.3 Ensaios mecânicos

Para realizar uma análise às fibras de viscose produzidas a partir de cada uma das pastas estudadas foi necessário fazer a avaliação das mesmas de forma a perceber quais as suas características mais significativas e de que forma é que estas se relacionam com os próprios parâmetros de qualidade da pasta. A realização de ensaios mecânicos é extremamente importante no que toca ao estudo de fibras, de forma a se obterem informações como a energia mecânica necessária para levar uma fibra à rutura, que é

traduzida por tenacidade. Estes ensaios não fornece imediatamente a tenacidade das fibras mas sim a força necessária para as quebrar, em cN, sendo que para fazer a comparação entre os diferentes tipos de fibras é preciso traduzir esse valor para tenacidade, que tem em conta a massa linear, através da Equação 19.

$$Tenacidade = \frac{Força}{m_{linear}} \quad \text{Equação 19}$$

Na Tabela 9 encontram-se os valores obtidos de tenacidade de cada fibra.

Tabela 9- Tenacidade de cada fibra produzida a partir de cada pasta

Pastas	Caima 92	16/02/2017	10/03/2017	Composta
Tenacidade (cN/Dtex)	0,36	0,59	0,52	0,69

Na Figura 14 encontra-se o gráfico de barras que demonstra a variação da tenacidade de cada fibra produzida a partir de cada pasta considerada neste trabalho.

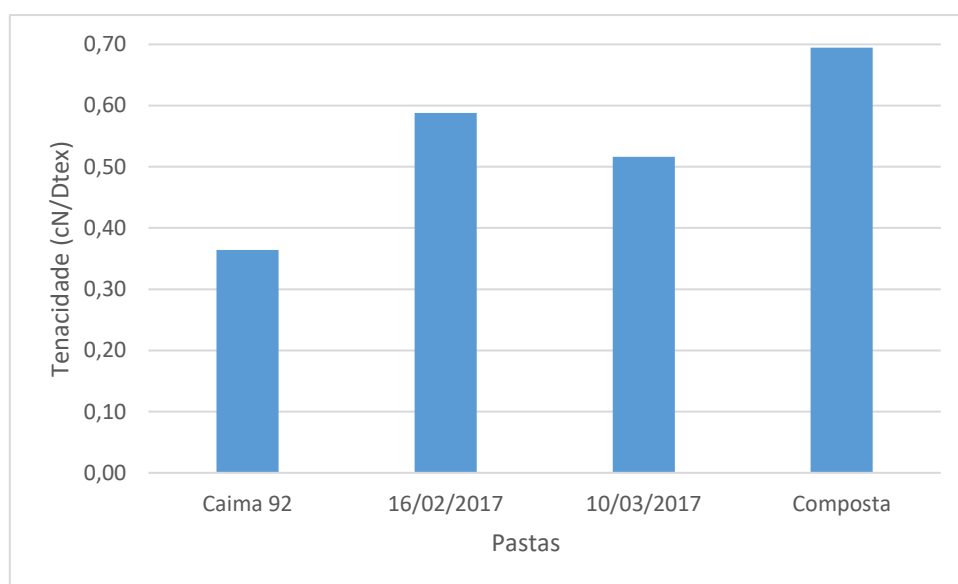


Figura 14- Gráfico de barras referente à variação da tenacidade com os diferentes tipos de fibras de viscose produzidas a partir das pastas correspondentes

Pode observar-se claramente através da figura anterior que existe uma pasta em que o valor da tenacidade é mínimo (Caima 92) e uma para o qual a tenacidade apresenta o seu valor máximo (Composta). As fibras produzidas a partir da pasta Caima 92

apresentam um valor bastante inferior de tenacidade face às outras fibras o que pode ser explicado pelos seus parâmetros de qualidade, tais como a viscosidade que demonstra o peso molecular mais baixo, justificando assim a menor energia que se teve de aplicar para quebrar a fibra. Por outro lado existe um outro extremo, no qual se pode observar uma tenacidade bastante superior a todas as outras fibras. Estas fibras foram produzidas a partir da pasta Composta que possui uma elevada viscosidade, ou seja, um elevado peso molecular, indicando um grande número de cadeias que formam ligações químicas de hidrogénio mais fortes, fazendo assim bastante sentido a força maior necessária aplicar a estas fibras para que estas se partissem. Através desta lógica seria de esperar que o gráfico apresentasse um crescente de tenacidade com o aumento da viscosidade das pastas. De facto só a pasta de 10/03/2017 é que não seguiu esta tendência. Esta incoerência pode ser explicada pela irregularidade na formação dos fios ou por diferenças na estrutura física dos fios. Outra possibilidade pode ser pelo facto da diferença entre o grau de polimerização que existe entre estas duas pastas ser inferior às diferenças que existem entre estas pastas e as outras duas, o que pode levar à existência de resultados contrários aos esperados, visto que as tenacidades apresentadas para estas duas pastas são bastante semelhantes, ou seja, qualquer pequena alteração poderia inverter o sentido destes resultados. Olhando atentamente para os parâmetros de qualidade destas duas pastas é possível observar que o valor do R18 para a pasta de 10/03/2017 é inferior ao que seria de esperar da tendência observável na Tabela 8, o que pode indicar a existência de hemiceluloses que não se degradaram o que afeta a etapa de mercerização aquando da produção de viscose, deteriorando assim a resistência das fibras de viscose obtidas. Uma possível conclusão a retirar destes resultados é que para valores de parâmetros de qualidade entre a gama destas duas pastas, os valores de tenacidade não têm grandes diferenças e a qualidade da viscose em termos mecânicos não vai ser muito diferente entre pastas com estas gamas de valores de viscosidade.

Em relação ao alongamento das fibras, observa-se através dos resultados obtidos (presentes no Apêndice A.7) que existe uma grande variação do alongamento para a mesma fibra, em cada uma das repetições, acontecendo isso em todas as fibras, não se podendo assim concluir nada acerca da qualidade das fibras com este parâmetro.

3.4 Relação entre parâmetros de qualidade da pasta e tenacidade

No ponto anterior fez-se uma análise, de forma geral, da forma como a tenacidade das fibras variava com os diferentes tipos de pasta estudadas. Porém é de grande interesse estudar de forma mais pormenorizada a influência que os vários parâmetros de qualidade da pasta têm na tenacidade das fibras de viscose produzidas. Para tal realizaram-se representações gráficas da tenacidade em função de cada parâmetro de qualidade e analisando o coeficiente de correlação de cada um, verificar qual dos parâmetros teria uma maior influência na qualidade das fibras produzidas.

A viscosidade intrínseca (η) é um dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel e pode-se relacionar com o grau de polimerização (DP) de acordo com a Equação 20 [47].

$$DP^{0,85} = 1,1 \times \eta \quad \text{Equação 20}$$

As representações gráficas obtidas estão representadas nas Figuras 15, 16, 17 e 18.

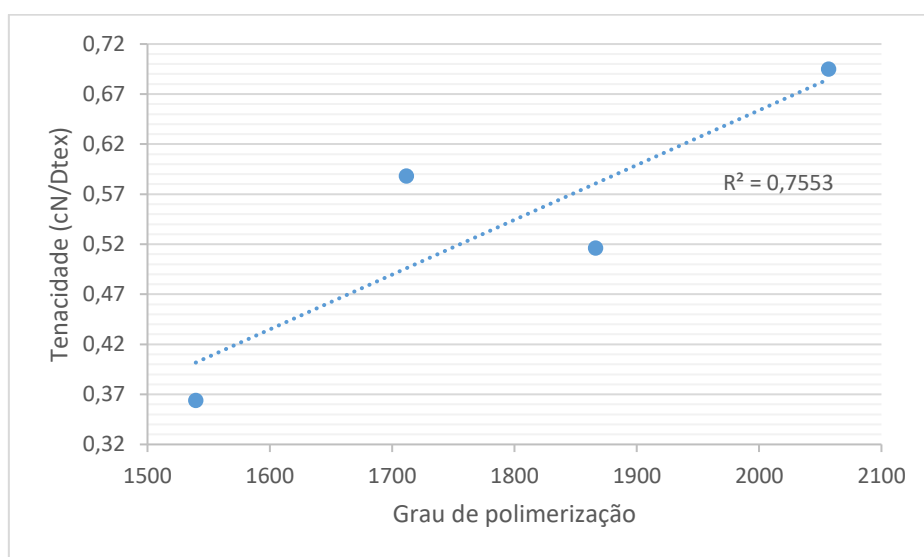


Figura 15- Representação gráfica da tenacidade da fibra em função do grau de polimerização

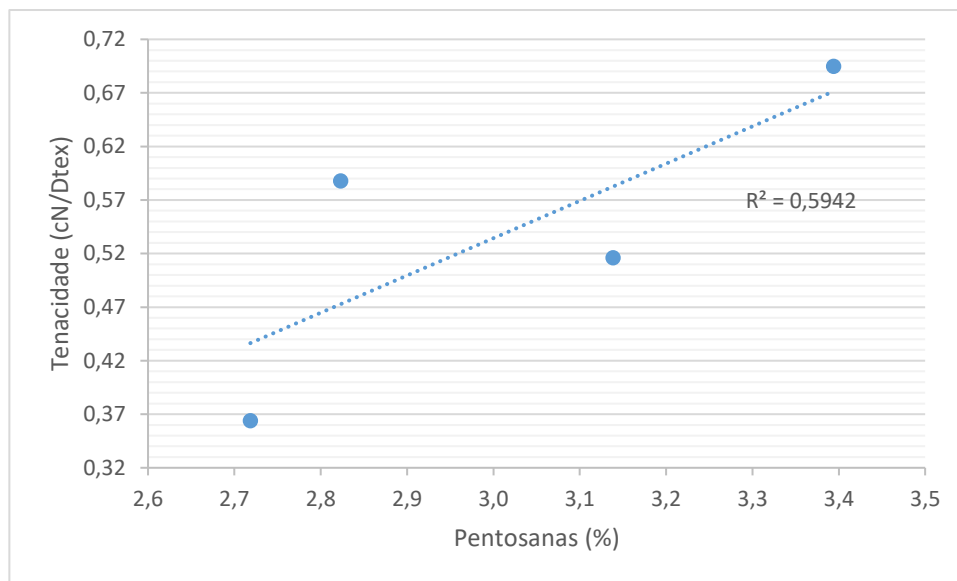


Figura 16- Representação gráfica da tenacidade da fibra em função do teor de pentosanas

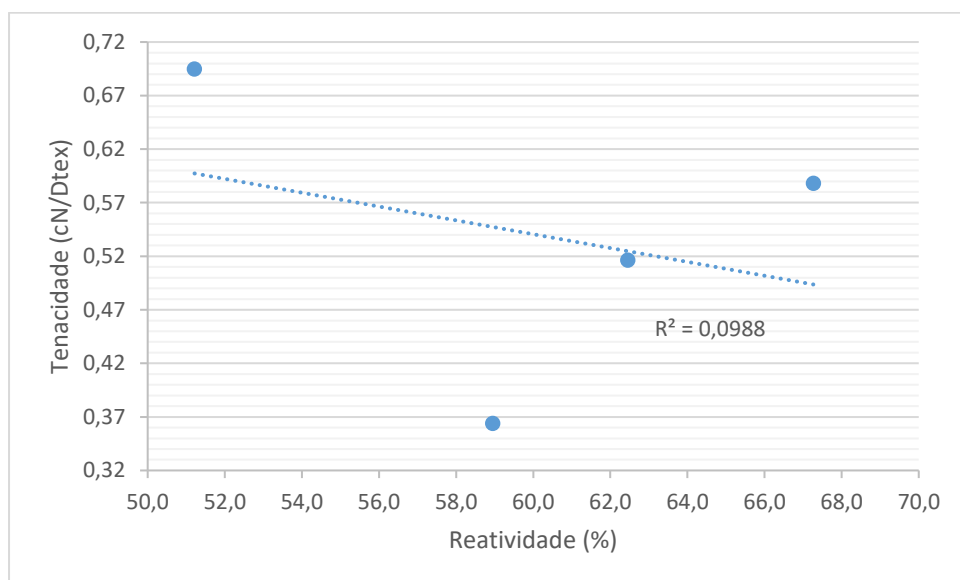


Figura 17- Representação gráfica da tenacidade da fibra em função da reatividade

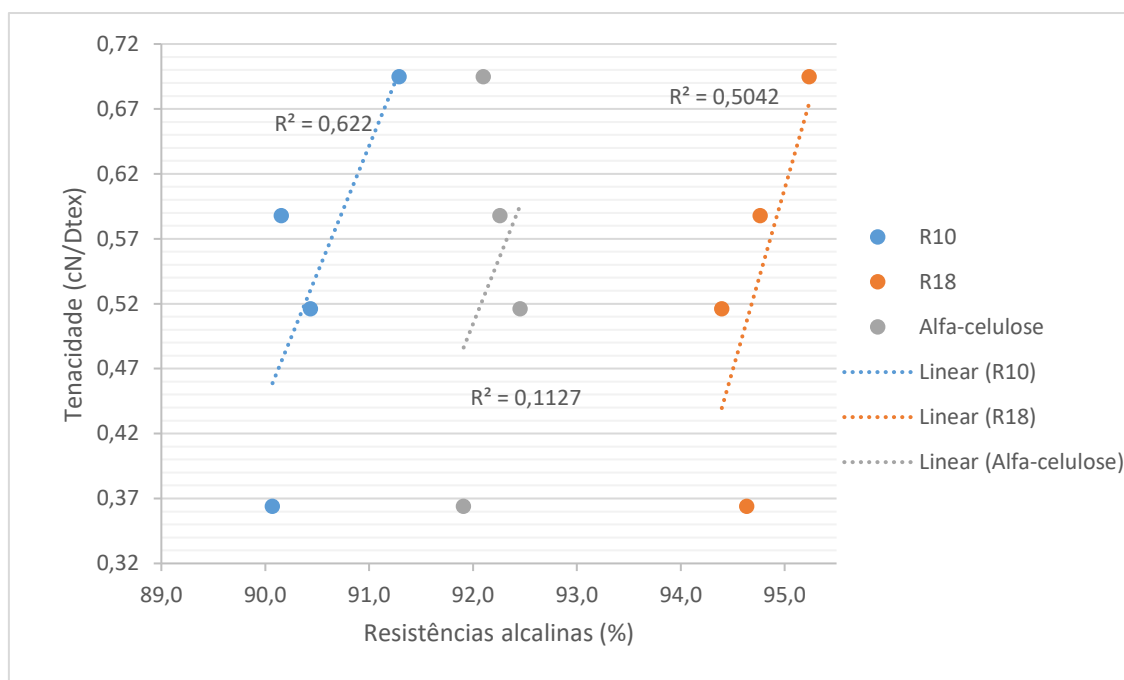


Figura 18- Representação gráfica da tenacidade da fibra em função do R10, R18 e alfa-celulose

Através da análise das figuras anteriores, verifica-se que, o parâmetro que melhor se correlaciona com a tenacidade das fibras é o grau de polimerização, o que já seria de esperar, uma vez que quanto maior for o grau de polimerização maiores vão ser as cadeias de celulose presentes nas fibras, o que levará a uma melhor resistência por parte delas quando aplicada uma força com o objetivo de as romper. O coeficiente de correlação poderia ser mais elevado caso as fibras da pasta 10/03/2017 tivessem obtido valores de tenacidade superiores às da pasta 16/02/2017, como seria expectável, e tal não aconteceu, como já foi explicado anteriormente.

Dos restantes parâmetros de qualidade da pasta os que mais se correlacionam com a tenacidade são a quantidade de pentosanas, o valor de R10 e R18, mesmo apesar do coeficiente de correlação não ser muito elevado e o intervalo de variação dos valores de R10 e R18 ser muito curto, demonstra que estes parâmetros podem influenciar a qualidade das fibras produzidas. Os valores de R10 e R18 têm uma forte relação com a viscose, visto que valores elevados para estes parâmetros indicam que as hemiceluloses e as celulosas de baixo peso molecular são dissolvidas durante a fase de mercerização, o que é benéfico porque estes compostos degradam bastante a resistência da viscose produzida, visto que consomem dissulfureto de carbono durante a xantogenação, deteriorando a qualidade da fibra. O facto do fator de correlação para estes parâmetros

ser dos mais elevados vai de encontro ao que se esperaria teoricamente, ou seja, as fibras de viscose são mais resistentes, com maior tenacidade, quanto maiores os valores de R_{10} e R_{18} forem. O teor de alfa-celulose e a reatividade, tal como se pode observar, são os parâmetros que menos influência têm na tenacidade das fibras de viscose, não sendo portanto aparentemente parâmetros cruciais no que toca à qualidade das fibras. Olhando para o gráfico da tenacidade em função da reatividade (Figura 17) observa-se que se o primeiro ponto, correspondente ao da Composta, fosse excluído o coeficiente de correlação aumentaria bastante. A reatividade da Composta é a mais baixa de todas e abaixo dos valores ótimos para produção de viscose, o que pode causar uma fraca regeneração da celulose, tendo assim maior dificuldade em reagir com o banho ácido no processo de *wet spinning*, tal como se conseguiu observar durante o processo.

3.5 Análise das imagens das fibras

As fibras de viscose produzidas foram observadas ao microscópio, segundo duas perspetivas, a secção longitudinal e a secção transversal. Esta observação foi realizada para que se pudesse verificar se existem diferenças significativas entre as fibras produzidas com pastas diferentes. As imagens microscópicas das secções longitudinais e transversais estão presentes nas Figuras 19- 26.

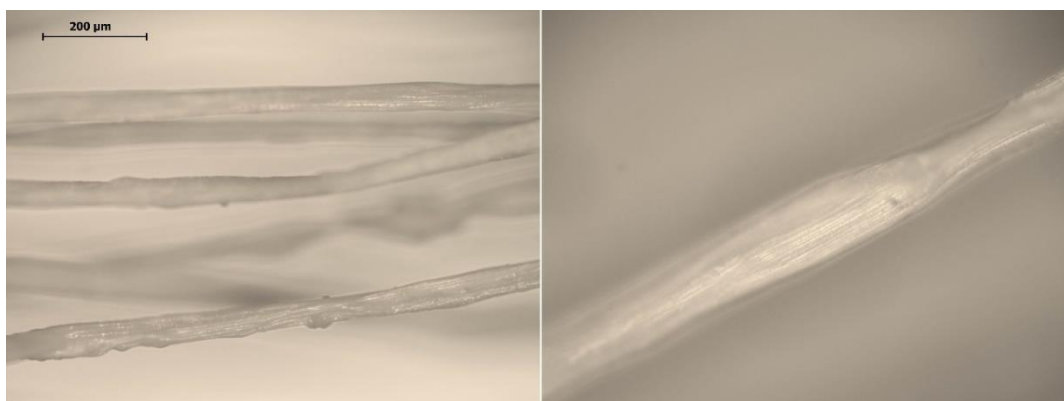


Figura 19- Imagem microscópica da secção longitudinal das fibras provenientes da Caima 92. Magnificação a x400 à esquerda e x800 à direita

Na Figura 19 da pasta Caima 92 consegue-se observar a x400 alguns dos pequenos fios de 40-60 µm em diâmetro que possuem formas aproximadamente iguais uns aos outros, apesar de serem fios não completamente regulares em termos de espessura das fibras individuais, o que podia justificar a baixa tenacidade obtida, uma vez que o diâmetro não uniforme das fibras é um indicativo da queda da resistência das mesmas.

Nesta figura, tanto a x400 como a x800 pode-se verificar que os fios têm uma superfície relativamente lisa com alguma irregularidade de diâmetros mencionada que pode ser observada em detalhes na figura à direita com magnificação x800.

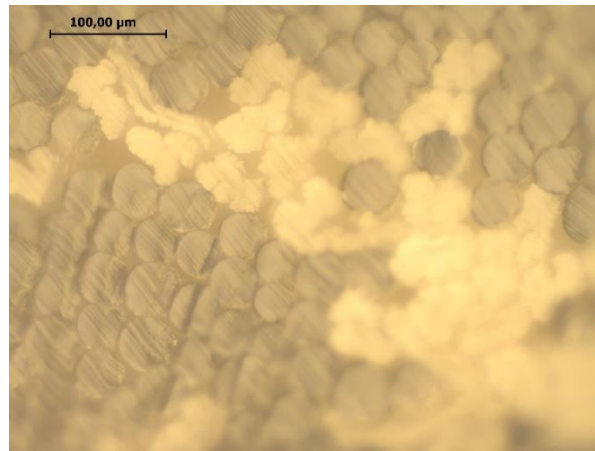


Figura 20- Imagem microscópica da secção transversal das fibras provenientes da Caima 92 com magnificação a x160

Quanto à secção transversal (Figura 20) pode-se observar que estas fibras são de estrutura sólida sem grandes fibras ocas e possuem uma superfície bastante irregular, o que é comum nas fibras de viscose, sendo que esta irregularidade confere conforto aos tecidos quando em contacto com a pele [44].

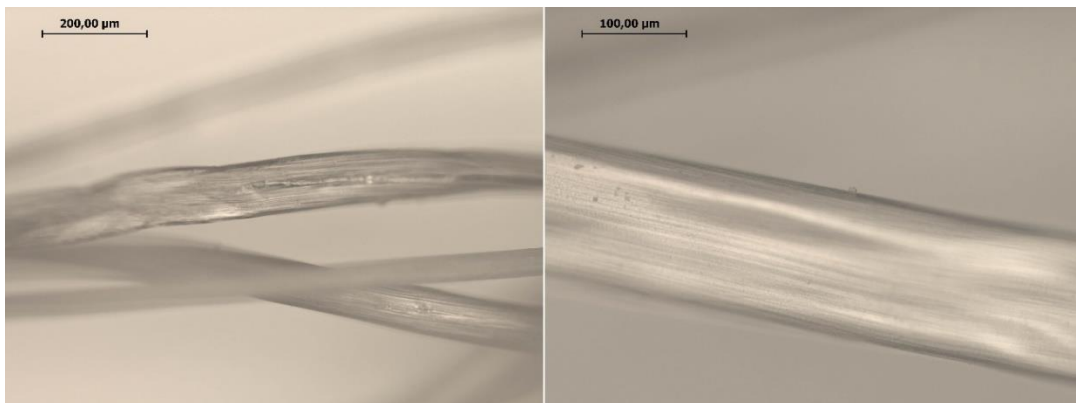


Figura 21- Imagem microscópica da secção longitudinal das fibras provenientes da pasta de 16/02/17. Magnificação a x800 à esquerda e a x1500 à direita

A imagem microscópica da pasta de 16/02/2017 apresentada na Figura 21 mostra que a x800, os fios têm uma configuração semelhante aos das fibras da pasta Caima 92, e um diâmetro um pouco mais elevado (60-80 µm) em relação tanto às fibras da Caima 92 como das fibras de 10/03/2017 discutidas abaixo.

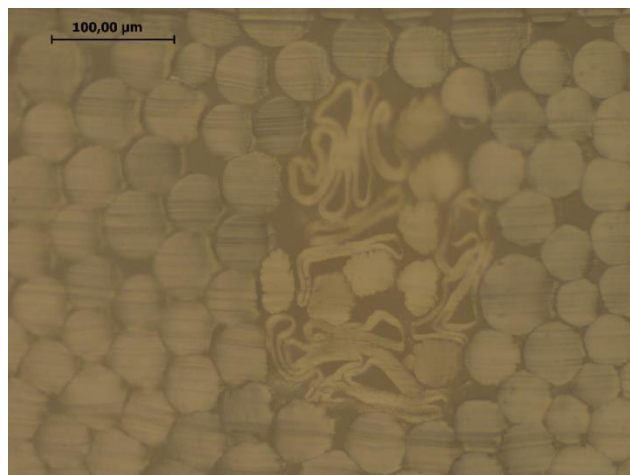


Figura 22- Imagem microscópica da secção transversal das fibras provenientes da pasta de 16/02/17 com magnificação a x400

Quanto à secção transversal observam-se algumas fibras com superfície irregular, o esperado de fibras de viscose, porém existem algumas fibras que estão bastante dobradas e que não possuem a forma redonda (preenchida) típica, o que pode indicar entrada de água nas mesmas tornando-as ocas.

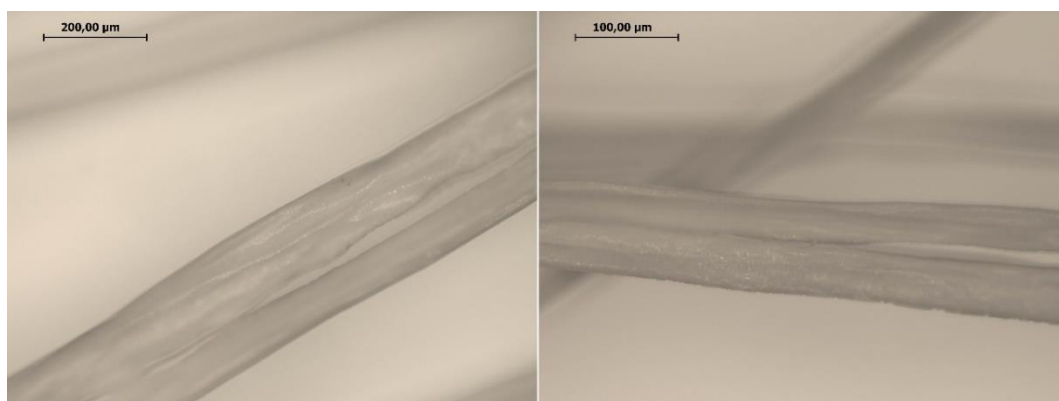


Figura 23- Imagem microscópica da secção longitudinal das fibras provenientes da pasta de 10/03/17. Magnificação a x800 à esquerda e x1500 à direita

As imagens microscópicas na Figura 23 a x800/x1500 da pasta 10/03/2017 mostra que os diâmetros destes fios quando comparados com o das fibras anterior é um pouco inferiores (ca 50 μm) e observa-se que uma grande parte destes fios estão dobrados, fazendo com que o seu tamanho efetivo seja um pouco menor, o que afeta a qualidade das fibras e por sua vez a sua resistência, justificando-se assim o valor de tenacidade obtido ser inferior ao esperado.

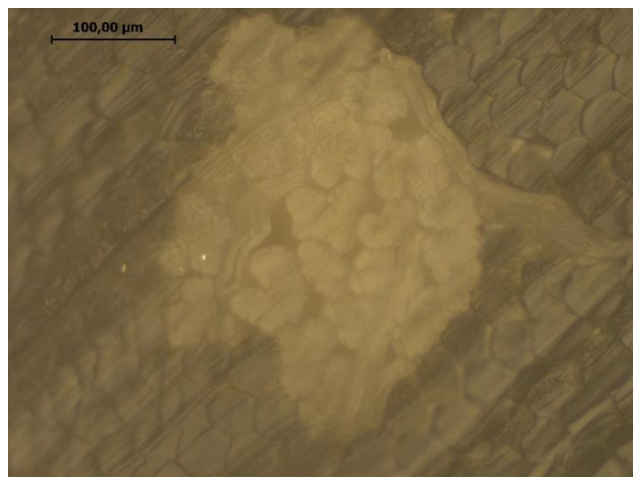


Figura 24- Imagem microscópica da secção transversal das fibras provenientes da pasta de 10/03/17 com magnificação a x400

Quanto à secção transversal, visualiza-se a superfície irregular característica deste tipo de fibras e as fibras que estão dobradas e ocas.

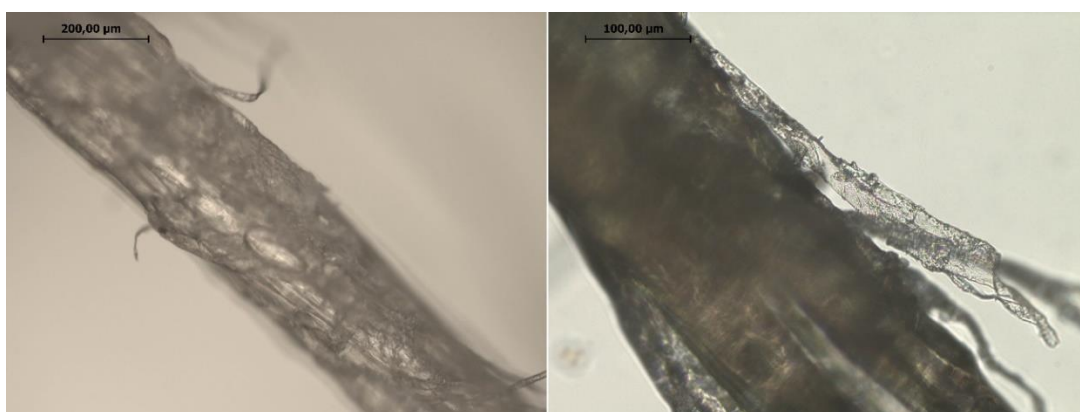


Figura 25- Imagem microscópica da secção longitudinal das fibras provenientes da pasta Composta. Magnificação a x800 à esquerda e x1500 à direita

Na imagem microscópica da secção longitudinal da fibra da Composta (Figura 25) verifica-se que a x800 um fio constituinte de uma fibra tem um diâmetro superior (ca 200 μm) a todos os outros fios das pastas anteriores, com uma parte interior bem preenchida, apesar de ser pouco liso/regular à superfície. Isso pode explicar que a resistência da fibra é bastante superior a todas as outras fibras, indo isso de acordo com o valor da tenacidade obtido para esta fibra. A magnificação de x1500 demonstra melhor aquilo que já aparentava a x800, o facto de haver alguma desfibrilação do fio nas suas laterais, o que pode indicar por sua vez uma fraqueza dos fios visto que estes se podem desfazer com facilidade, tendo isto acontecido devido à dificuldade de regeneração desta pasta. Apesar de esta fibra ser aquela que apresentou um valor de tenacidade superior isso não significa

que esta seja tão forte como deveria ser, uma vez que de acordo com as referências bibliográficas [48] a tenacidade de fibras de viscose deveria apresentar valores superiores aos obtidos, por volta dos 2,2 cN/Dtex.

Quanto à secção transversal desta fibra (Figura 26) vê-se um grande aglomerado amarelado que representa as macrofibrilas agrupadas na fibra de viscose, sendo que este aglomerado é composto por vários pequenos círculos de superfície irregular, sendo possível observar alguns deles, apesar da maioria deles se ter juntado em um só.

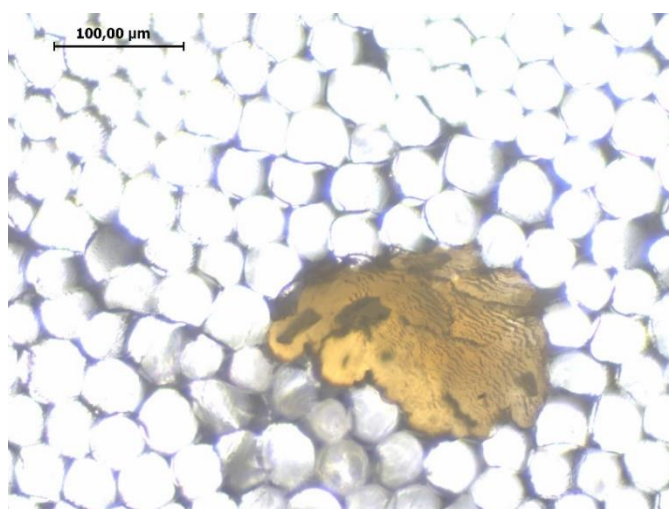


Figura 26- Imagem microscópica da secção transversal das fibras provenientes da pasta Composta com magnificação a x400

Através da análise da secção longitudinal das fibras verifica-se que existe claramente uma fibra com um diâmetro máximo (Composta), com o interior bem preenchido, sendo morfológicamente diferente das restantes, que será à partida mais resistente, o que se comprova através da tenacidade obtida para esta fibra. Em relação às restantes fibras, os seus diâmetros são aproximadamente iguais, variando entre 50-80 μm e em termos de morfologia são todas bastante semelhantes, exceto as fibras da Composta que têm uma aparência bastante diferente. Devido ao facto do diâmetro e da morfologia das fibras de 16/02/2017 e de 10/03/2017 ser bastante semelhante, e pela proximidade dos valores de tenacidade, pode-se concluir que para os parâmetros de qualidade na gama de valores destas duas pastas a qualidade das fibras produzidas será bastante semelhante. Pode-se concluir também que a tenacidade das fibras está relacionada com a sua morfologia.

3.6 Análise por FTIR-ATR

Uma das técnicas para analisar as fibras de viscose obtidas é a realização de ensaios FTIR em modo de absorvência ou transmitância. No caso dos ensaios realizados com as fibras de viscose obteve-se um espectro de transmitância de um sólido em modo ATR. Nas Figuras 27- 30 estão representados os espectros obtidos para cada uma das fibras têxteis de viscose.

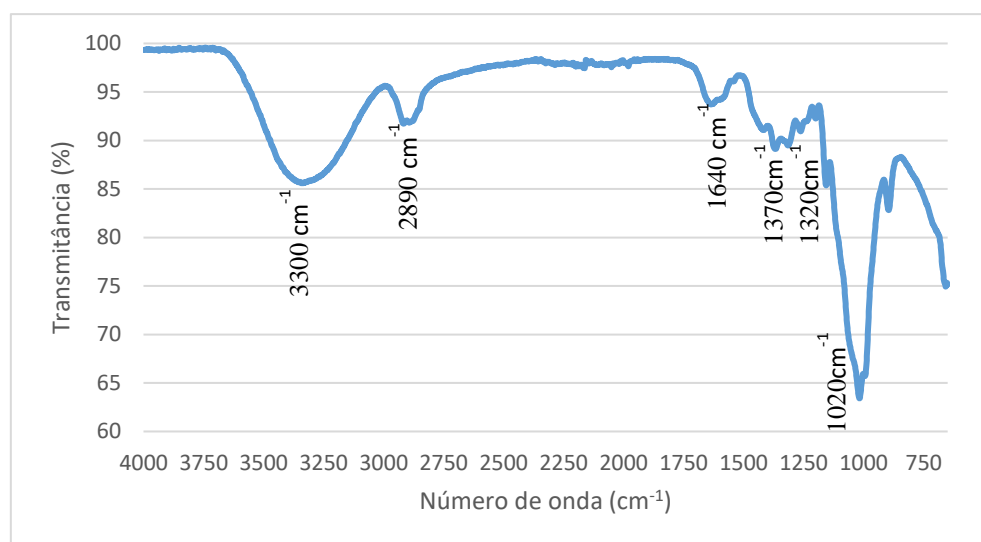


Figura 27- Representação gráfica do espectro FTIR-ATR para as fibras de viscose da Caima 92

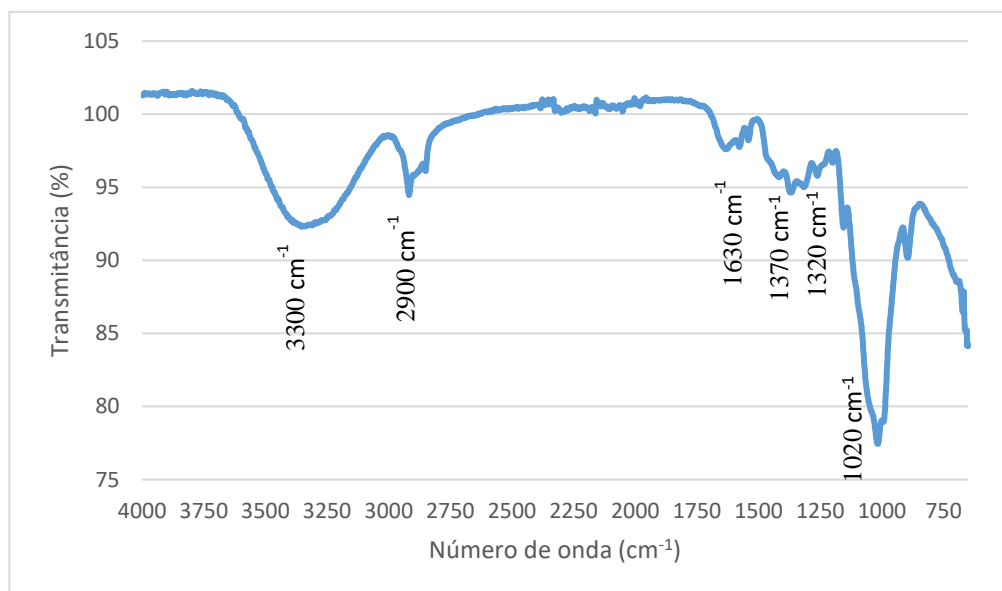


Figura 28- Representação gráfica do espectro FTIR-ATR para as fibras de viscose de 16/02/2017

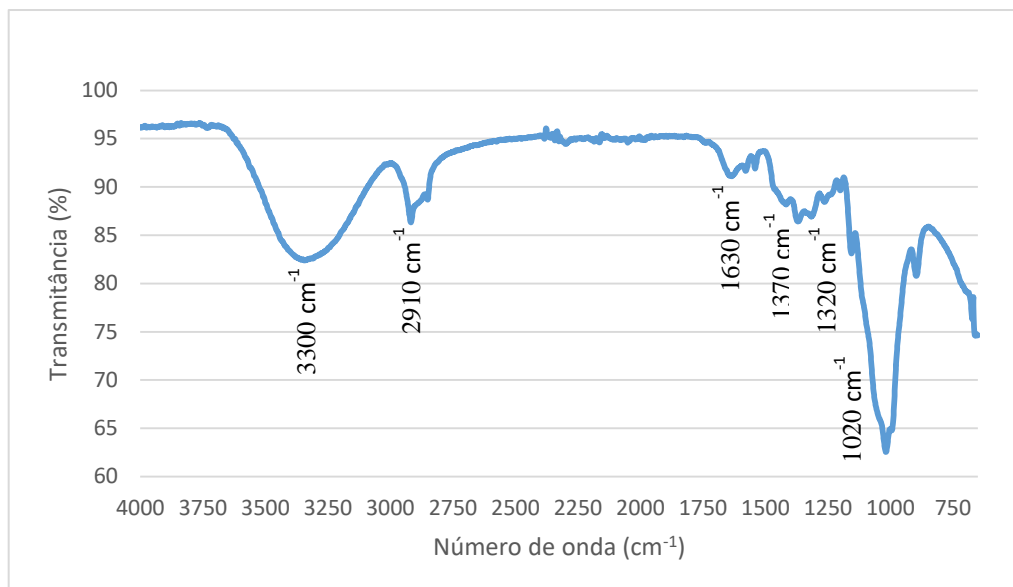


Figura 29- Representação gráfica do espectro FTIR-ATR para as fibras de viscose de 10/03/2017

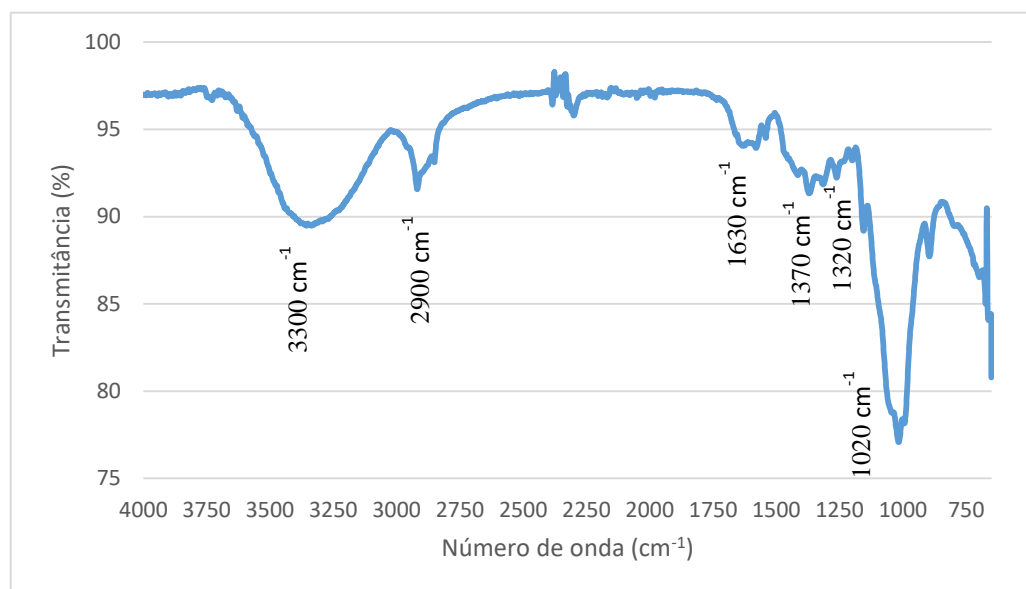


Figura 30- Representação gráfica do espectro FTIR-ATR para as fibras de viscose da Composta

Através da observação das figuras anteriores pode-se constatar que os espectros são bastante semelhantes entre si. Os picos correspondem a ligações químicas de determinados grupos estruturais, e pode-se observar que estes estão localizados nos mesmos números de onda em todos os espectros, o que seria de esperar visto que todas as amostras são do mesmo material (viscose) e são constituídas maioritariamente por celulose, daí estes espectros serem igualmente semelhantes com o espectro representativo da celulose.

É possível, recorrendo a estas representações gráficas determinar o índice de cristalinidade de cada uma das fibras de viscose obtidas, o que é uma grande vantagem deste tipo de análise. O índice de cristalinidade calcula-se recorrendo aos valores da transmitância que correspondem aos números de onda de cerca de 2900 cm^{-1} e de 1370 cm^{-1} através da Equação 21 [49]. O pico que corresponde ao número de onda de 1372 cm^{-1} representa as vibrações das deformações das ligações $C - H$ em celulose cristalina, enquanto que o número de onda de 2900 cm^{-1} corresponde às vibrações de alongamento das ligações $C - H$ em celulose cristalina e amorfa.

$$IC = \frac{Tr_{1370}}{Tr_{2900}} \quad \text{Equação 21}$$

Na Tabela 10 estão apresentados os valores dos índices de cristalinidade obtidos para cada uma das fibras.

Tabela 10- Valores dos índices de cristalinidade obtidos a partir dos espectros FTIR-ATR para todas as fibras e respetivos valores de tenacidade

Pastas	Caima 92	16/02/2017	10/03/2017	Composta
IC	0,60	0,37	0,38	0,42
Tenacidade (cN/Dtex)	0,36	0,59	0,52	0,69

Os índices de cristalinidade para materiais obtidos a partir de celulose são geralmente entre 0,5-0,6 [49], sendo que no caso das fibras obtidas os valores obtidos são um pouco abaixo dessa gama, exceto as fibras da Caima 92. Teoricamente quanto mais for o índice de cristalinidade maior será a resistência das fibras, ou a sua tenacidade. Analisando os valores obtidos verifica-se uma discordância entre estes resultados e os valores de tenacidade obtidos, visto que para as fibras da Caima 92 o valor da tenacidade foi o mais baixo de todos, indicando que estas seriam as fibras menos resistentes, mas por outro lado o valor do índice de cristalinidade foi o maior de todos, contrariando esse resultado e aquilo que se esperaria teoricamente. Os valores obtidos para as restantes fibras já se encontram mais de acordo com o esperado, sendo que as fibras da pasta composta têm um índice de cristalinidade superior às fibras de 16/02/2017 e de 10/03/2017, o que faz sentido tendo em conta que estas obtiveram um valor de tenacidade superior às restantes. Entre as fibras de 16/02/2017 e de 10/03/2017, apesar desta última ter um índice superior à outra isso não é muito significativo visto os valores serem bastante próximos, o que vai ao encontro ao já explicado anteriormente acerca destas duas pastas, que para a gama de valores dos parâmetros de qualidade destas duas pastas as

fibras obtidas vão ser bastante semelhantes, sendo a sua qualidade muito similar, daí o índice de cristalinidade ser também praticamente igual.

3.7 Difração de Raios-X

Uma das técnicas de análise física que se realizou para estudar a qualidade das fibras têxteis de viscose foi a difração de Raios-X que indica fortes sinais da fração cristalina da celulose presente nas fibras, podendo assim determinar-se a cristalinidade das mesmas. Os espectros de difração de Raios-X provenientes de todas as fibras têxteis de viscose encontram-se nas Figuras 31- 34.

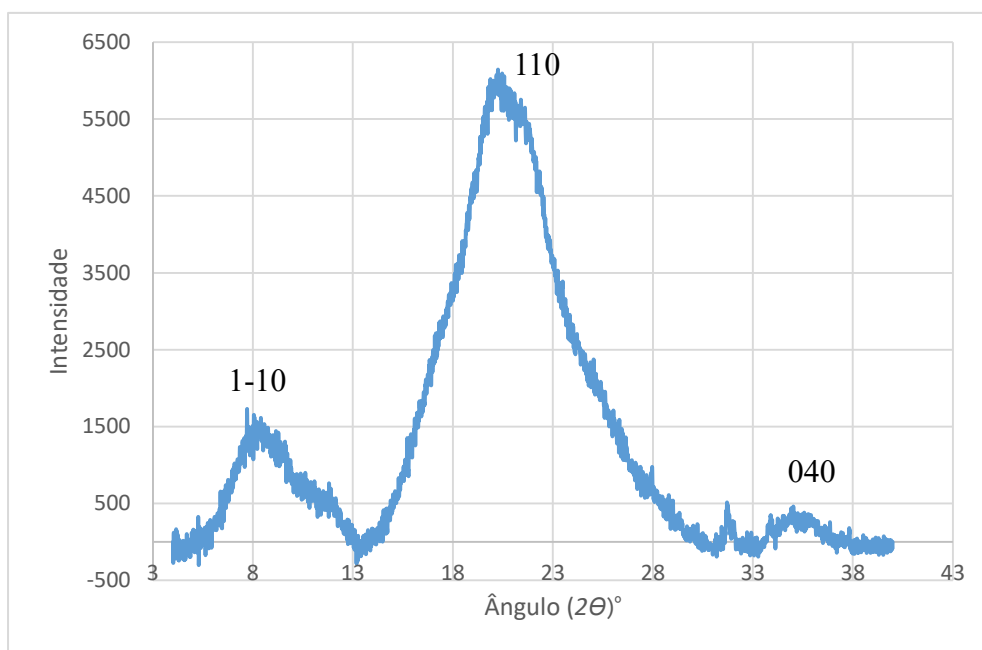


Figura 31- Espectro de difração de Raio-X para as fibras da pasta Caima 92 com os planos da celulose II

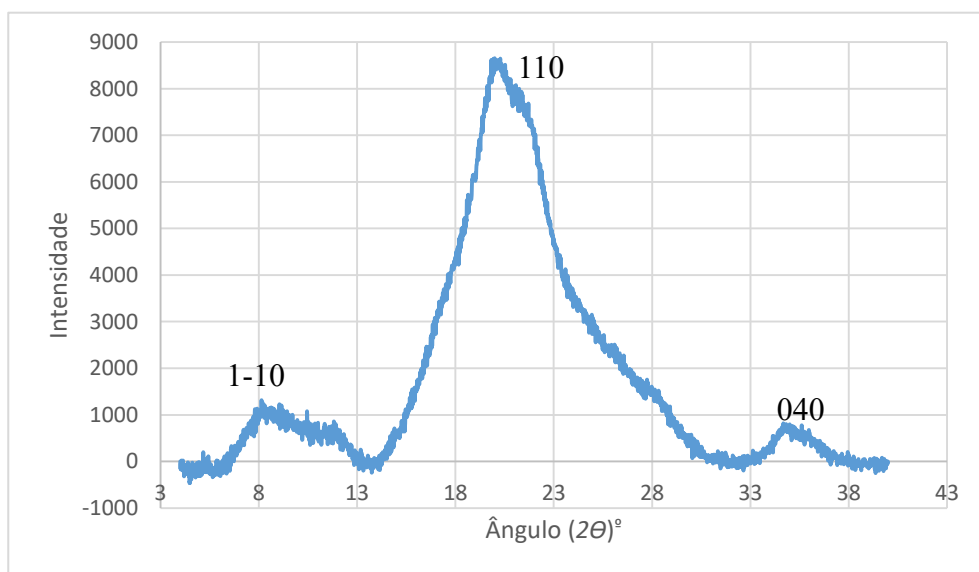


Figura 32- Espectro de difração de Raio-X para as fibras da pasta 16/02/2017 com os planos da celulose II

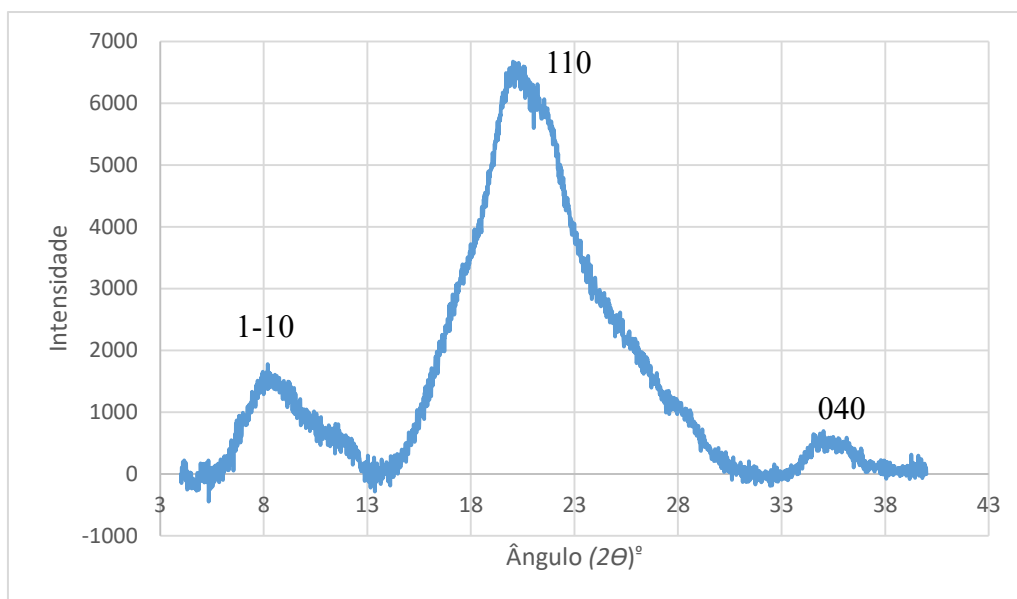


Figura 33- Espectro de difração de Raio-X para as fibras da pasta 10/03/2017 com os planos da celulose II

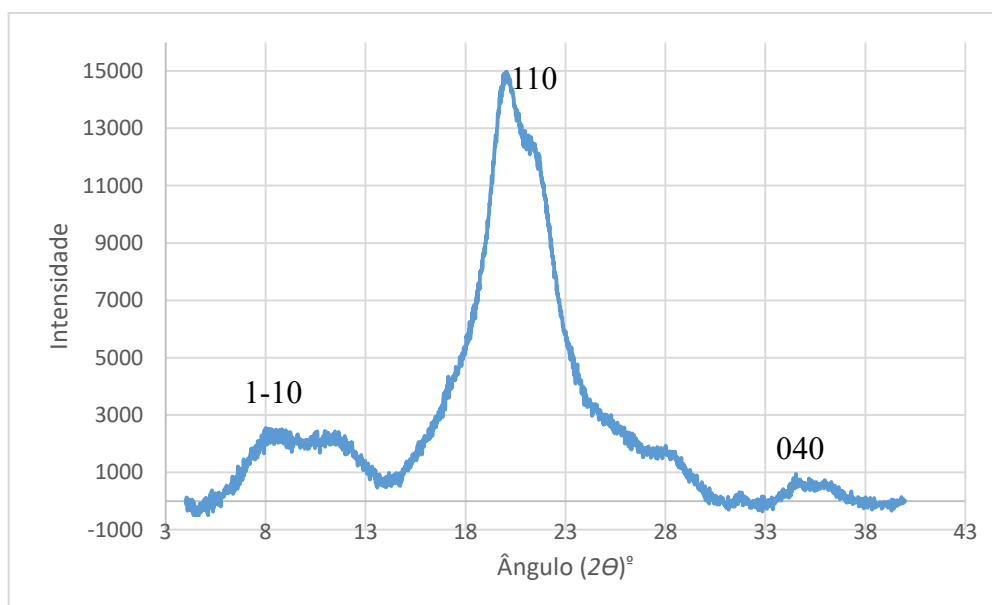


Figura 34- Espectro de difração de Raio-X para as fibras da pasta Composta com os planos da celulose II

Como se pode observar através das figuras anteriores os espectros de difração são muito semelhantes entre si, o que já se esperaria, porque tal como nos espectros FTIR, todas as fibras são constituídas do mesmo tipo de material. Os picos de difração de Raios-X mais intensos foram detetados em $2\theta=8.9^\circ$ e $20/21^\circ$ para todas as fibras, o que corresponde à estrutura da celulose II e indica a existência de planos cristalinos [49]. Olhando de forma mais atenta para o primeiro pico apresentado, entre os 8 e os 13 graus, correspondendo ao plano 1-10 da estrutura da celulose, verifica-se que o da fibra

composta é bastante diferente dos restantes, indicando que o empacotamento das moléculas e a distância entre elas nesse plano é diferentes das outras fibras, sendo que essa diferença lhe confere uma estrutura mais densa (menor distância entre os planos). O máximo do halo amorfo da estrutura do composto é atingido por volta dos 18 graus, conseguindo-se de uma forma preliminar através desse ponto perceber se é um composto com uma cristalinidade alta ou baixa. No caso da fibra da Composta percebe-se claramente que a parte amorfa, atingido o máximo nos 18 graus, é bastante inferior comparativamente com as outras fibras, sendo à partida um composto mais cristalino. O índice de cristalinidade pode-se determinar através destes espectros, através das distâncias nos ângulos de 18 graus e por volta dos 20 graus, que é quando é atingido o segundo pico correspondente ao plano 110 da estrutura da celulose. O IC é determinado tendo em conta a intensidade (I_{20}) do pico 110 celulose cristalina e o total da amostra (região amorfa (I_{18}) e região cristalina) através da Equação 22 [49] e os resultados estão apresentados na Tabela 11.

$$IC = \frac{I_{20}}{I_{20} + I_{18}} \quad \text{Equação 22}$$

Tabela 11- Índice de cristalinidade obtido a partir da difração de Raios-X para todas as fibras e respetivos valores de tenacidade

Pastas	Caima 92	16/02/2017	10/03/2017	Composta
IC	0,64	0,63	0,65	0,73
Tenacidade (cN/Dtex)	0,36	0,59	0,52	0,69

Analisando os resultados obtidos para os índices de cristalinidade através dos espectros de Raios-X denota-se desde logo a diferença da gama de valores em relação aos obtidos pela análise FTIR-ATR. Esta disparidade significativa pode ser explicada pela diferença tanto dos tipos de análise como dos próprios métodos de determinação do IC. Verifica-se que o índice de cristalinidade obtido para as fibras da Composta é um valor bastante superior aos restantes, indicando uma maior cristalinidade nesta amostra, fazendo com que as fibras sejam mais resistentes, estando isso de acordo com os valores de tenacidade obtidos para esta fibra. Os restantes valores são bastante semelhantes, o que já se verificava observando o gráfico, uma vez que no ângulo de 18 graus que indica o máximo do halo amorfo, a distância entre todas elas é praticamente igual. Não existe uma diferença muito significativa entre estes três valores, significando que a cristalinidade para estas fibras é muito semelhante.

Conclusões e sugestão de trabalho futuro

Esta dissertação surgiu a partir da necessidade de estudar o efeito que os parâmetros de qualidade da pasta solúvel têm na produção de fibras têxteis de viscose, que é um dos principais produtos obtidos a partir da pasta solúvel.

Para estudar a qualidade das fibras têxteis de viscose fez-se uma análise mecânica a cada uma das fibras através da qual se obtiveram valores de tenacidade, que demonstram a força necessária aplicar a uma fibra para a levar à rutura em função da sua massa linear. Foi estudada a relação que a tenacidade tem com cada um dos parâmetros de qualidade de cada pasta, e conclui-se tal como já se esperaria que o fator que maior influência tem na tenacidade é o grau de polimerização, e por sua vez, a viscosidade intrínseca. Chegou-se, também à conclusão que as resistências R10 e R18 têm influência na qualidade das fibras, uma vez que os coeficientes de correlação são dos mais altos, o que vai ao encontro do que já se esperaria teoricamente, visto que isso demonstra que as hemiceluloses são dissolvidas durante a etapa de mercerização tornando as fibras mais resistentes. Verificou-se que para as pastas de 16/02/2017 e 10/03/2017 os valores de tenacidade foram bastante próximos, apesar do desta última ser inferior ao esperado, o que fez com que os coeficientes de correlação dos parâmetros falados acima não fossem superiores.

Observou-se ao microscópico todas as fibras, verificando-se que, através da secção longitudinal, as fibras da pasta Composta eram as que possuíam um maior diâmetro e um interior bem preenchido, sendo morfológicamente diferentes das outras fibras. Por este facto pode-se concluir que a tenacidade está relacionada com a morfologia das fibras, havendo uma relação entre a uniformidade em espessura e na estrutura interior dos fios com a resistência. Por outro lado a secção transversal mostra fibras com uma superfície e forma irregular, o que seria de esperar de fibras de viscose, porém no caso das fibras de 16/02 e 10/03 observam-se muitas fibras que se dobraram ficando ocas por dentro.

Fez-se uma análise física das fibras, através de FTIR-ATR, através do qual se verificou que os espectros das quatro fibras eram praticamente iguais, estando de acordo com o esperado uma vez que todas as fibras são feitas do mesmo tipo de material. Recorrendo aos espectros obtidos determinou-se os índices de cristalinidade de todas as fibras, concluindo-se que apesar de haver uma incongruência num dos resultados, o índice de cristalinidade para a pasta Composta foi um dos mais elevados e por isso a tenacidade

desta fibra ser a mais elevada, e os índices para as pastas dos dias 16/02/2017 e 10/03/2017 foram praticamente iguais. Para além da análise FTIR-ATR efetuou-se igualmente uma análise de difração de Raios-X verificando-se que os espectros eram bastante semelhantes, exceto no caso das fibras da Composta, no qual no pico correspondente ao plano 1-10 da estrutura da celulose era claramente diferente das outras fibras, indicando que o empacotamento das moléculas nesse plano seria diferente, levando a uma estrutura mais densa nestas fibras. Para além disso determinou-se o índice de cristalinidade, no qual se obtiveram valores diferentes dos obtidos através da análise FTIR-ATR, o que pode ser explicado pela diferença quer dos métodos de determinação quer das próprias análises. Os valores obtidos neste caso determinaram que as fibras da Composta tinham um índice de cristalinidade superior às restantes fibras, o que seria de esperar tendo em conta a tenacidade destas fibras.

Conclui-se através de todos estes estudos que a tenacidade das fibras é muito baixa quando o grau de polimerização é dos mais baixos que existem para a pasta solúvel e que a tenacidade é a mais elevada quando o grau de polimerização é dos mais elevados. Porém neste último caso apesar da tenacidade ser mais alta existem problemas associados ao processo de *wet spinning* para pastas com esta gama de valores tão elevada. Conclui-se também que para a gama de valores dos parâmetros de qualidade entre as pastas de 16/02/2017 e 10/03/2017, ou seja, viscosidade entre 500-550 mL/g, reatividade acima de 60% e filtrabilidade até 50 s, a qualidade das fibras têxteis de viscose é bastante semelhante e satisfatória.

Sendo a reatividade um parâmetro de qualidade muito importante da pasta solúvel seria de grande interesse estudá-lo de forma mais específica quanto à relação que este poderá ter na produção de viscose, visto que este tem grande impacto no que toca à acessibilidade dos químicos para a celulose e nas etapas de mercerização e xantogenação da produção de viscose.

Referências bibliográficas

- [1] J. De Negócios, “Pasta e Papel,” 2505, p. 12, 2013.
- [2] “Economia - Celpa.” [Online]. Available: <http://www.celipa.pt/economia/>. [Accessed: 07-Feb-2017].
- [3] CELPA- Associação da Indústria Papeleira, “Boletim Estatístico- Indústria Papeleira Portuguesa.” Lisboa, 2015.
- [4] Cepi, “CEPI Key Statistics 2014,” 2014.
- [5] “Acerca da altri – Altri.” [Online]. Available: <http://www.altri.pt/pt/about/overview>. [Accessed: 25-Jan-2017].
- [6] “Produção de Celulose de Eucalipto para produção de Papel - Caima.” [Online]. Available: <http://caimaindustriadecelulosesa.pai.pt/>. [Accessed: 25-Jan-2017].
- [7] M. D. G. V. S. Carvalho, “CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE PASTAS KRAFT DE *Eucalyptus globulus* [Tese de Doutoramento],” Universidade de Coimbra- Faculdade de Ciências e Tecnologia, 1999.
- [8] E. Sjostrom, *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. Londres, Inglaterra: Academic Press, 1993.
- [9] J. Barnett and G. Jeronimidis, *Wood Quality and its Biological Basis*. Oxford, Inglaterra: Wiley-Blackwell, 2003.
- [10] C. Pascoal Neto and D. V. Evtuguin, “Componentes macromoleculares da madeira,” in *Química de Polímeros*, J. S. S. de Melo, M. J. Moreno, H. D. Burrows, and M. H. Gil, Eds. Coimbra, Portugal: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004, pp. 545–570.
- [11] D. Fengel and G. Wegener, *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin, New York, EUA: Walter de Gruyter, 1989.
- [12] M. E. C. M. da Silva, “Composição Química da Madeira.” 2010.
- [13] C. J. Biermann, *Handbook of Pulping and Papermaking*, 2nd ed. San Diego, EUA: Academic Press, 1996.
- [14] M. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson, *Pulping Chemistry and Technology*, vol. 2. Estocolmo, Suécia: Walter de Gruyter, 2009.

- [15] H. Sixta, *Handbook of Pulp*, Volume 1. Weinheim, Alemanha: WILEY-VCH, 2006.
- [16] “Chemical Pulp Mills,” *Dep. Ecol. State Washingt.*, 1998.
- [17] “Paper production process | Fefco.” [Online]. Available: <http://www.fefco.org/lca/description-of-production-system/paper-production>. [Accessed: 10-Dec-2017].
- [18] D. M. Considine and G. D. Considine, *Van Nostrand’s Scientific Encyclopedia*, 8th ed. New York: Springer Science & Business Media, 1995.
- [19] J. C. F. Walker, *Primary Wood Processing: Principles and Practice*, 2nd ed. Dordrecht, Holanda: Springer Science & Business Media, 2006.
- [20] P. Bajpai, *Pulp and Paper Industry: Chemical Recovery*, 1st ed. Elsevier, 2016.
- [21] C. C. R. DA SILVA, “Análise de Variáveis Processuais do Cozimento ao Sulfito Ácido de E. globulus [Tese de Mestrado],” Universidade de Aveiro, 2008.
- [22] H. U. Suess, *Pulp Bleaching Today*. Gottingen, Alemanha: Walter de Gruyter, 2010.
- [23] A. F. P. Amorim, “Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico [Tese de Mestrado],” Universidade de Aveiro, 2013.
- [24] U. S. Congress, *Technologies for reducing dioxin in the manufacture of bleached wood pulp*. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, 1989.
- [25] L. L. de Jesus, D. V. Evtuguin, and A. Prates, “Improving Bleaching Performance of Sulphite Dissolving Pulps,” in *Tecnicalpa- XXII International Forest, Pulp and Paper Conference*, 2013.
- [26] “Hydrogen peroxide for pulp bleaching - Kemira.” [Online]. Available: <http://www.kemira.com/en/industries-applications/pages/hydrogen-peroxide.aspx>. [Accessed: 01-Jan-2017].
- [27] “Hydrogen peroxide bleaching | pulp paper mill.” [Online]. Available: <http://www.pulppapermill.com/hydrogen-peroxide-bleaching/>. [Accessed: 02-Jan-2017].
- [28] P. Bajpai, *Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching*, 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2012.

- [29] C. Chen, C. Duan, J. Li, X. Liu, X. Ma, L. Zheng, J. Stavik and Y. Ni, “Cellulose (dissolving pulp) manufacturing processes and properties: A mini-review,” *BioResources*, vol. 11, no. 2, pp. 5553–5564, 2016.
- [30] P. Bajpai, *Biotechnology for Pulp and Paper Processing*. Boston, EUA: Springer Science & Business Media, 2012.
- [31] K. E. Christoffersson, “Dissolving pulp: Multivariate Characterisation and Analysis of Reactivity and Spectroscopic Properties [Tese de Doutorado],” Umeå University, 2005.
- [32] P. Strunk, “Characterization of cellulose pulps and the influence of their properties on the process and production of viscose and cellulose ethers [Tese de Doutorado],” Umeå University, 2012.
- [33] P. Strunk, Å. Lindgren, B. Eliasson, and R. Agnemo, “Chemical changes of cellulose pulps in the processing to viscose dope ,” *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 46, no. 9–10, pp. 559–569, 2012.
- [34] R. D. Rawlings, *Materials Science and Engineering- Encyclopedia of Life Support Systems*, Volume 2. Singapura: EOLSS Publications, 2009.
- [35] R. R. Hegde, A. Dahiya, and M. G. Kamath, “RAYON FIBERS,” 2004. [Online]. Available: http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Rayon_fibers.htm. [Accessed: 02-Jan-2017].
- [36] S. Hellstrom, “Viscose production- impact from alkali resistance (R18) and hemicellulose content in dissolving cellulose on the processability and quality of viscose [Tese de Mestrado],” Umeå University, 2012.
- [37] Tappi, “T 203 cm-99. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp.” pp. 5–9, 1999.
- [38] K. E. Christoffersson, M. Sjöström, and U. Edlund, “Reactivity of dissolving pulp: characterisation using chemical properties, NMR spectroscopy and multivariate data analysis,” *Cellulose*, vol. 9, no. Fock 1959, pp. 159–170, 2002.
- [39] Q. Miao, C. Tian, L. Chen, L. Huang, L. Zheng, and Y. Ni, “Combined mechanical and enzymatic treatments for improving the Fock reactivity of hardwood kraft-based dissolving pulp,” *Cellulose*, vol. 22, no. 1, pp. 803–809, 2015.
- [40] H. Eriksson, “Cellulose reactivity - difference between sulfite and PHK dissolving pulps [Tese de Doutorado],” Umeå University, 2014.

- [41] C. Tian, L. Zheng, Q. Miao, C. Cao, and Y. Ni, “Improving the reactivity of kraft-based dissolving pulp for viscose rayon production by mechanical treatments,” *Cellulose*, vol. 21, no. 5, pp. 3647–3654, 2014.
- [42] S. S. Muthu, *Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing: Eco-friendly Raw Materials, Technologies, and Processing Methods*, 1st ed. Hong Kong: Springer Science & Business Media, 2014.
- [43] A. Ghosh, “Coating on Viscose,” *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 11 No: 05, pp. 78–85, 2011.
- [44] E. Mass, “Rayon, Modal, and Tencel - Environmental Friends or Foes.” [Online]. Available: <http://www.yesitsorganic.com/rayon-modal-tencel-environmental-friends-or-foes.html#axzz4WdI5j4Yf>. [Accessed: 24-Jan-2017].
- [45] T. Röder, J. Moosbauer, K. Wöss, S. Schlader, G. Kraft, and L. Ag, “Man-Made Cellulose Fibres – a Comparison Based on Morphology and Mechanical Properties,” *Lenzinger Berichte*, vol. 91, pp. 7–12, 2013.
- [46] J. Eriksson, “Pilot spinning of viscose staple fibres [Tese de Mestrado],” Umeå University, 2015.
- [47] R. Evans and Wallis, “A.F.A.: Comparison of cellulose molecular weights determined by high performance size exclusion chromatography and viscometry,” *Fourth Int. Symp. Wood Chem.*, pp. 201–205, 1987.
- [48] J. F. P. Novais, “Desenvolvimento de Linhas de Costura com Alma e Avaliação do Desempenho na Costura [Tese de Doutorado],” Universidade do Minho, 2013.
- [49] V. W. Tripp, “Measurement of crystallinity,” in *Cellulose and cellulose derivatives*, N. M. Bikales and L. Segal, Eds. New York: Wiley- Interscience, 1971, pp. 305–327.

Apêndice

A. Tabelas de Resultados

A.1 Viscosidade Intrínseca

Tabela 12- Valores referentes ao teor de matéria seca necessários à caracterização da pasta relativamente à viscosidade intrínseca

Pasta	$m_{cápsula}$ (g±0,0001)	$m_{cápsula+amostra}$ (g±0,0001)	$m_{amostra}$ (g±0,0001)	$m_{cápsula+amostra_seca}$ (g±0,0001)	$m_{amostra_seca}$ (g±0,0001)	TMS (%)	TMS- média (%)
Caima-92	28,1514	28,7015	0,5501	28,6619	0,5105	92,80	92,74
	26,5766	27,0963	0,5197	27,0582	0,4816	92,67	
16/02/17	33,4190	33,9992	0,5802	33,9569	0,5379	92,71	92,67
	28,8272	29,4453	0,6181	29,3998	0,5726	92,64	
10/03/17	29,9231	30,4492	0,5261	30,4063	0,4832	91,85	91,86
	27,8238	28,4200	0,5962	28,3715	0,5477	91,87	
Composta	28,3323	28,7954	0,4631	28,7526	0,4203	90,76	90,81
	29,0104	29,5495	0,5391	29,5002	0,4898	90,86	

Tabela 13- Resultados obtidos relativos à viscosidade intrínseca

Pasta	$m_{amostra}$ (g±0,0001)	$m_{amostra_seca}$ (g±0,0001)	t_1 (s±0,01)	t_2 (s±0,01)	$t_{média}$ (s±0,01)
Caima -92	0,3033	0,2813	52,25	52,21	52,23
	0,3037	0,2816	52,21	52,25	52,23
16/02/17	0,3030	0,2808	60,33	60,31	60,32
	0,3053	0,2829	60,31	60,27	60,29
10/03/17	0,3048	0,2710	67,37	67,33	67,35
	0,3068	0,2818	68,11	68,10	68,11
Composta	0,3067	0,2785	76,87	76,84	76,86
	0,3047	0,2767	76,55	76,51	76,53

Pasta	ρ (g/cm³)	h	$\eta_{razão}$	$\eta_{tabelado}$	η (mL/g)	$\eta_{média}$ (mL/g)
--------------	---	-----------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	---

Caima-92	0,005625		6,738	2,620	466	465
	0,005633		6,738	2,620	465	
16/02/17	0,005616		7,781	2,871	511	509
	0,005659		7,777	2,871	507	
10/03/17	0,005599		8,688	3,069	548	548
	0,005663	0,129	8,786	3,090	548	
Composta	0,005570		9,914	3,309	594	595
	0,005534		9,872	3,302	597	

Tabela 14- Valores da η_{tabelado} lidos a partir da $\eta_{\text{razão}}$ previamente calculada

$\eta_{\text{razão}}$	0,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
5,0	2,120	2,124	2,127	2,130	2,133	2,137	2,140	2,143	2,146	2,149
5,1	2,153	2,156	2,159	2,162	2,165	2,168	2,172	2,175	2,178	2,181
5,2	2,184	2,187	2,191	2,194	2,197	2,200	2,203	2,206	2,209	2,212
5,3	2,215	2,219	2,222	2,225	2,228	2,231	2,234	2,237	2,240	2,243
5,4	2,246	2,249	2,252	2,255	2,258	2,261	2,264	2,267	2,270	2,273
5,5	2,276	2,280	2,283	2,286	2,288	2,291	2,294	2,297	2,300	2,303
5,6	2,306	2,309	2,312	2,315	2,318	2,321	2,324	2,327	2,330	2,333
5,7	2,336	2,339	2,342	2,345	2,347	2,350	2,353	2,356	2,359	2,362
5,8	2,365	2,368	2,371	2,374	2,376	2,379	2,382	2,385	2,388	2,391
5,9	2,394	2,396	2,399	2,402	2,405	2,408	2,411	2,413	2,416	2,419
6,0	2,422	2,425	2,427	2,430	2,433	2,436	2,439	2,441	2,444	2,447
6,1	2,450	2,452	2,455	2,458	2,461	2,463	2,466	2,469	2,472	2,475
6,2	2,477	2,480	2,483	2,485	2,488	2,491	2,494	2,496	2,499	2,502
6,3	2,504	2,507	2,510	2,512	2,515	2,518	2,521	2,523	2,526	2,529
6,4	2,531	2,534	2,537	2,539	2,542	2,545	2,547	2,550	2,552	2,555
6,5	2,558	2,560	2,563	2,566	2,568	2,571	2,573	2,576	2,579	2,581
6,6	2,584	2,587	2,589	2,592	2,594	2,597	2,599	2,602	2,605	2,607
6,7	2,610	2,612	2,615	2,617	2,620	2,623	2,625	2,628	2,630	2,633
6,8	2,635	2,638	2,640	2,643	2,645	2,648	2,651	2,653	2,656	2,659
6,9	2,661	2,663	2,666	2,668	2,671	2,673	2,676	2,678	2,681	2,683
7,0	2,686	2,688	2,690	2,693	2,695	2,698	2,700	2,703	2,705	2,708
7,1	2,710	2,713	2,715	2,718	2,720	2,722	2,725	2,727	2,730	2,732
7,2	2,735	2,737	2,739	2,742	2,744	2,747	2,749	2,752	2,754	2,756
7,3	2,758	2,761	2,764	2,766	2,768	2,771	2,773	2,775	2,778	2,780
7,4	2,783	2,785	2,787	2,790	2,792	2,794	2,797	2,799	2,801	2,804
7,5	2,806	2,809	2,811	2,813	2,816	2,818	2,820	2,823	2,825	2,827
7,6	2,829	2,832	2,834	2,836	2,839	2,841	2,843	2,846	2,848	2,850
7,7	2,853	2,855	2,857	2,859	2,862	2,864	2,866	2,869	2,871	2,873
7,8	2,875	2,878	2,880	2,882	2,885	2,887	2,889	2,891	2,894	2,896
7,9	2,898	2,900	2,903	2,905	2,907	2,909	2,911	2,914	2,916	2,918
8,0	2,920	2,923	2,925	2,927	2,929	2,932	2,934	2,936	2,938	2,940
8,1	2,943	2,945	2,947	2,949	2,951	2,954	2,956	2,958	2,960	2,962
8,2	2,964	2,967	2,969	2,971	2,973	2,975	2,978	2,980	2,982	2,984
8,3	2,986	2,988	2,991	2,993	2,995	2,997	2,999	3,001	3,003	3,006
8,4	3,008	3,010	3,012	3,014	3,016	3,018	3,020	3,023	3,025	3,027
8,5	3,029	3,031	3,033	3,035	3,037	3,040	3,042	3,044	3,046	3,048
8,6	3,050	3,052	3,054	3,056	3,058	3,061	3,063	3,065	3,067	3,069
8,7	3,071	3,073	3,075	3,077	3,079	3,081	3,083	3,085	3,087	3,090
8,8	3,092	3,094	3,096	3,098	3,100	3,102	3,104	3,106	3,108	3,110
8,9	3,112	3,114	3,116	3,118	3,120	3,122	3,124	3,126	3,128	3,130
9,0	3,132	3,134	3,136	3,138	3,140	3,142	3,144	3,147	3,149	3,151
9,1	3,153	3,155	3,157	3,159	3,161	3,163	3,165	3,168	3,168	3,170
9,2	3,172	3,174	3,176	3,178	3,180	3,182	3,184	3,186	3,188	3,190
9,3	3,192	3,194	3,196	3,198	3,200	3,202	3,204	3,206	3,208	3,210
9,4	3,212	3,214	3,216	3,218	3,220	3,222	3,223	3,225	3,227	3,229
9,5	3,231	3,233	3,235	3,237	3,239	3,241	3,243	3,245	3,247	3,248
9,6	3,250	3,252	3,254	3,256	3,258	3,260	3,262	3,264	3,266	3,268
9,7	3,270	3,271	3,273	3,275	3,277	3,279	3,281	3,283	3,285	3,287
9,8	3,288	3,290	3,292	3,294	3,296	3,298	3,300	3,302	3,303	3,305
9,9	3,307	3,309	3,311	3,313	3,315	3,316	3,318	3,320	3,322	3,324

Tabela 15- Valores da viscosidade intrínseca das pastas traduzidos para valores de grau de polimerização

Pasta	η (mL/g)	DP
Caima-92	465	1539
16/02/17	509	1711
10/03/17	548	1866
Composta	595	2057

A.2 Alfa-Celulose

Tabela 16- Valores referentes ao teor de matéria seca necessários à caracterização da pasta relativamente ao teor de alfa-celulose

Pasta	$m_{\text{cápsula}}$ (g±0,0001)	$m_{\text{cápsula+amostra}}$ (g±0,0001)	m_{amostra} (g±0,0001)	$m_{\text{cápsula+amostra_seca}}$ (g±0,0001)	$m_{\text{amostra_seca}}$ (g±0,0001)	TMS (%)	TMS- média (%)
Caima-92	29,9270	30,7872	0,8602	30,7220	0,7950	92,42	92,51
	28,8790	29,6353	0,7563	29,5793	0,7003	92,60	
16/02/17	27,6302	28,2118	0,5816	28,1666	0,5364	92,23	92,30
	35,3082	35,9241	0,6159	35,8771	0,5689	92,37	
10/03/17	29,7906	30,7544	0,9638	30,6696	0,8790	91,20	91,23
	28,8276	29,6344	0,8068	29,5639	0,7363	91,26	
Composta	28,3318	29,1365	0,8047	29,0773	0,7455	92,64	92,69
	28,0195	28,8176	0,7981	28,7597	0,7402	92,75	

Tabela 17- Resultados obtidos relativos ao teor de alfa-celulose

Pasta	m_{amostra} (g±0,0001)	$m_{\text{amostra_seca}}$ (g±0,0001)	$V_{\text{SFA,branco}}$ (mL±0,01)	N_{FAS} (N)	V_{filtrado} (mL±0,03)	$V_{\text{SFA,ensaio}}$ (mL±0,01)	$\alpha - \text{celulose}$ (%)	$\alpha - \text{celulose}$ média (%)
Caima-92	1,5048	1,3921	50,24	0,0992	25,00	29,70	92,0	91,9

	1,5149	1,4014	50,24	0,0992	25,00	29,20	91,8	
16/02/17	1,5029	1,3872	50,24	0,0992	25,00	30,16	92,1	92,3
	1,5058	1,3898	50,24	0,0992	25,00	30,78	92,4	
10/03/17	1,5034	1,3716	50,90	0,1014	25,00	32,42	92,5	92,5
	1,5020	1,3703	50,90	0,1014	25,00	32,16	92,4	
Composta	1,5032	1,3934	51,06	0,0988	25,00	30,16	91,9	92,1
	1,5038	1,3939	51,06	0,0988	25,00	31,30	92,3	

A.3 R_{10} e R_{18}

Tabela 18- Valores referentes ao teor de matéria seca necessários à caracterização da pasta relativamente à R_{10} e R_{18}

Pasta	$m_{cápsula}$ (g±0,0001)	$m_{cápsula+amostra}$ (g±0,0001)	$m_{amostra}$ (g±0,0001)	$m_{cápsula+amostra_seca}$ (g±0,0001)	$m_{amostra_seca}$ (g±0,0001)	TMS (%)	TMS- média (%)
Caima-92- R18	29,9270	30,7872	0,8602	30,7220	0,7950	92,42	92,51
	28,8790	29,6353	0,7563	29,5793	0,7003	92,60	
Caima-92- R10	28,8272	29,6567	0,8295	29,5910	0,7638	92,08	91,97
	29,9231	30,9177	0,9946	30,8367	0,9136	91,86	
16/02/17	27,6302	28,2118	0,5816	28,1666	0,5364	92,23	92,30
	35,3082	35,9241	0,6159	35,8771	0,5689	92,37	
10/03/17	29,7906	30,7544	0,9638	30,6696	0,8790	91,20	91,23
	28,8276	29,6344	0,8068	29,5639	0,7363	91,26	
Composta	28,3318	29,1365	0,8047	29,0773	0,7455	92,64	92,69
	28,0195	28,8176	0,7981	28,7597	0,7402	92,75	

Tabela 19- Resultados obtidos relativos ao R_{10}

Pasta	$m_{amostra}$ (g±0,0001)	$V_{SFA,branco}$ (mL±0,01)	N_{FAS} (N)	$V_{SFA,ensaio}$ (mL±0,01)	R_{10} (%)	$R_{10_média}$ (%)
Caima-92	1,5082	50,70	0,1000	30,48	90,0	90,1
	1,5090			30,70	90,1	
16/02/17	1,5091	50,88	0,0994	30,80	90,2	90,2
	1,5079			30,70	90,1	

10/03/17	1,5059	50,48	0,1010	31,45	90,4	90,4
	1,5076			31,50	90,5	
Composta	1,5080	50,24	0,0982	32,10	91,3	91,3
	1,5061			32,20	91,3	

Tabela 20- Resultados obtidos relativos ao R_{18}

Pasta	$m_{amostra}$ (g\pm0,0001)	$V_{SFA,branco}$ (mL\pm0,01)	N_{FAS} (N)	$V_{SFA,ensaio}$ (mL\pm0,01)	R_{18} (%)	$R_{18,m\acute{e}dia}$ (%)
Caima-92	1,5035	50,41	0,0994	39,40	94,6	94,6
	1,5137			39,42	94,7	
16/02/17	1,5059	50,40	0,0994	39,83	94,8	94,8
	1,5054			39,60	94,7	
10/03/17	1,5048	50,42	0,1010	39,26	94,4	94,4
	1,5074			39,30	94,4	
Composta	1,5077	49,92	0,0982	40,44	95,4	95,2
	1,5072			39,60	95,0	

A.4 Teor de Pentosanas

Tabela 21- Valores referentes ao teor de matéria seca necessários à caracterização da pasta relativamente ao teor de pentosanas

Pasta	$m_{c\acute{a}psula}$ (g\pm0,0001)	$m_{c\acute{a}psula+amostra}$ (g\pm0,0001)	$m_{amostra}$ (g\pm0,0001)	$m_{c\acute{a}psula+amostra_seca}$ (g\pm0,0001)	$m_{amostra_seca}$ (g\pm0,0001)	TMS (%)	TMS- $m\acute{e}dia$ (%)
Caima-92	29,9270	30,7872	0,8602	30,7220	0,7950	92,42	92,51
	28,8790	29,6353	0,7563	29,5793	0,7003	92,60	
16/02/17	27,6302	28,2118	0,5816	28,1666	0,5364	92,23	92,30
	35,3082	35,9241	0,6159	35,8771	0,5689	92,37	
10/03/17	29,7906	30,7544	0,9638	30,6696	0,8790	91,20	91,23
	28,8276	29,6344	0,8068	29,5639	0,7363	91,26	
Composta	28,3318	29,1365	0,8047	29,0773	0,7455	92,64	92,69
	28,0195	28,8176	0,7981	28,7597	0,7402	92,75	

Tabela 22- Resultados obtidos relativos ao teor de pentosanas

Pasta	$m_{amostra}$ (g\pm0,0001)	$m_{amostra_seca}$ (g\pm0,0001)	m	b	A	m_{xilana} (mg)	Pentosanas (%)	Pentosanas$m\acute{e}dia$ (%)
Caima-92	1,5084	1,3954			0,980	38,12	2,7	2,7
	1,5096	1,3965			0,971	37,78	2,7	
16/02/17	1,5078	1,3917			1,021	39,70	2,9	2,8

	1,5043	1,3884			0,997	38,78	2,8	
10/03/17	1,5049	1,3729	38,407	0,4858	1,083	42,08	3,1	3,1
	1,5055	1,3735			1,136	44,12	3,2	
Composta	1,5011	1,3914			1,223	47,46	3,4	3,4
	1,5051	1,3951			1,214	47,11	3,4	

A.5 Reatividade de Fock

Tabela 23- Valores referentes ao teor de matéria seca necessários à caracterização da pasta relativamente à reatividade de Fock

Pasta	$m_{\text{cápsula}}$ (g±0,0001)	$m_{\text{cápsula+amostra}}$ (g±0,0001)	m_{amostra} (g±0,0001)	$m_{\text{cápsula+amostra_seca}}$ (g±0,0001)	$m_{\text{amostra_seca}}$ (g±0,0001)	TMS (%)	TMS- média (%)
Caima-92	29,9270	30,7872	0,8602	30,7220	0,795	92,42	92,51
	28,8790	29,6353	0,7563	29,5793	0,7003	92,60	
16/02/17	27,6302	28,2118	0,5816	28,1666	0,5364	92,23	92,30
	35,3082	35,9241	0,6159	35,8771	0,5689	92,37	
10/03/17	29,7906	30,7544	0,9638	30,6696	0,8790	91,20	91,23
	28,8276	29,6344	0,8068	29,5639	0,7363	91,26	
Composta	28,3318	29,1365	0,8047	29,0773	0,7455	92,64	92,69
	28,0195	28,8176	0,7981	28,7597	0,7402	92,75	

Tabela 24- Resultados obtidos relativos à reatividade de Fock

Pasta	m_{amostra} (g±0,0001)	$m_{\text{amostra_seca}}$ (g±0,0001)	P_1 (g±0,0001)	P_2 (g±0,01)	$V_{Na_2S_2O_3}$ (L±0,0001)	$n_{K_2Cr_2O_7}$ (mol)
Caima-92	0,5081	0,4700	100,2448	10,44	0,01275	0,000625
	0,5060	0,4681	100,3987	10,51	0,01060	0,000799
16/02/17	0,5044	0,4656	100,5071	10,44	0,01070	0,000791
	0,5043	0,4655	100,5848	10,42	0,01045	0,000811
10/03/17	0,5052	0,4609	100,7341	10,45	0,01100	0,000767
	0,5045	0,4603	100,4153	10,49	0,01170	0,000710
Composta	0,5035	0,4667	100,5597	10,44	0,01340	0,000573
	0,5081	0,4710	100,3211	10,48	0,01230	0,000662

Pasta	$m_{\text{celulose, regenerada}}$ (g)	Reatividade_{Fock} (%)	Reatividade_{Fock_média} (%)
Caima-92	0,02535	51,8	58,9

	0,03240	66,1	
16/02/17	0,03207	66,3	67,3
	0,03289	68,2	
10/03/17	0,03109	65,0	62,5
	0,02879	59,9	
Composta	0,02322	47,9	51,2
	0,02682	54,5	

A.6 Filtrabilidade

Tabela 25- Resultados obtidos relativos à filtrabilidade

Pasta	t_{25} (s)	t_{50} (s)	t_{125} (s)	t_{150} (s)	T_1 (s)	T_2 (s)	Filtrabilidade (s)
Caima-92	13	21	47	63	8	16	8
16/02/17	11	21	75	113	10	38	28
10/03/17	-	-	-	-	-	-	NF
Composta	-	-	-	-	-	-	NF

A.7 Ensaios Mecânicos

Tabela 26- Resultados referentes aos ensaios mecânicos para as fibras da pasta Caima 92

Pasta	Ensaio	m_{fibra} (g\pm0,00001)	m_{linear} (Dtex)	$E_{m\acute{a}x}$ (%)	Força (cN)	Tenacidade (cN/Dtex)
Caima 92	1	0,00820	546,67	13,47	197,81	0,40
	2	0,00642	428,00	9,59	173,09	0,35
	3	0,00797	531,33	35,57	212,65	0,43
	4	0,00762	508,00	14,60	148,36	0,30
	5	0,00688	458,67	27,69	168,14	0,34
	Média	0,00742	494,53	20,18	180,01	0,36

Tabela 27- Resultados referentes aos ensaios mecânicos para as fibras da pasta 16/02/17

Pasta	Ensaio	m_{fibra} (g\pm0,00001)	m_{linear} (Dtex)	$E_{m\acute{a}x}$ (%)	Força (cN)	Tenacidade (cN/Dtex)
	1	0,00667	444,67	30,30	318,27	0,71
	2	0,00681	454,00	12,52	251,03	0,56

16/02/17	3	0,00613	408,67	26,76	309,30	0,69
	4	0,00675	450,00	23,80	246,55	0,55
	5	0,00726	484,00	3,13	192,75	0,43
	Média	0,00672	448,27	19,30	263,58	0,59

Tabela 28- Resultados referentes aos ensaios mecânicos para as fibras da pasta 10/03/17

Pasta	Ensaio	m_{fibra} (g\pm0,00001)	m_{linear} (Dtex)	$E_{m\acute{a}x}$ (%)	Força (cN)	Tenacidade (cN/Dtex)
10/03/17	1	0,01023	682,00	40,52	400,68	0,58
	2	0,01097	731,33	21,63	348,74	0,51
	3	0,00861	574,00	45,32	378,42	0,55
	4	0,01137	758,00	24,48	289,38	0,42
	Média	0,01030	686,33	32,99	354,31	0,52

Tabela 29- Resultados referentes aos ensaios mecânicos para as fibras da pasta composta

Pasta	Ensaio	m_{fibra} (g\pm0,00001)	m_{linear} (Dtex)	$E_{m\acute{a}x}$ (%)	Força (cN)	Tenacidade (cN/Dtex)
Composta	1	0,00699	466,00	14,70	265,54	0,48
	2	0,00939	626,00	17,00	396,44	0,72
	3	0,01095	730,00	20,38	463,76	0,84
	4	0,00561	374,00	23,28	400,18	0,73
	Média	0,00824	549,00	18,84	381,48	0,69

B. Exemplo de cálculos

Os exemplos de cálculos apresentados nesta secção são referentes a todos os ensaios realizados para determinar os parâmetros de qualidade das pastas, bem como à análise das fibras de viscose, da pasta Caima 92.

B.1 Teor de matéria seca

$$\begin{aligned}
TMS &= \frac{m_{pasta,após\ secagem}}{m_{pasta,antes\ secagem}} \times 100 \\
\Leftrightarrow TMS &= \frac{m_{cápsula+amostra_seca} - m_{cápsula}}{m_{cápsula+amostra} - m_{cápsula}} \times 100 \\
\Leftrightarrow TMS &= \frac{30,7220 - 29,9270}{30,7872 - 29,9270} \times 100 \\
\Leftrightarrow TMS &= 92,42\%
\end{aligned}$$

B.2 Viscosidade intrínseca

$$\begin{aligned}
\eta_{razão} &= h \times t_{médio} \\
\Leftrightarrow \eta_{razão} &= 0,129 \times 52,23 \\
\Leftrightarrow \eta_{razão} &= 6,738
\end{aligned}$$

Após a determinação de $\eta_{razão}$, através da Tabela 13 presente no Apêndice A.1 obtém-se o valor de $\eta_{tabelado}$.

$$\begin{aligned}
\eta &= \frac{\eta_{tabelado}}{\rho} \\
\Leftrightarrow \eta &= \frac{\eta_{tabelado}}{\left(\frac{m_{amostra_seca}}{50}\right)} \\
\Leftrightarrow \eta &= \frac{2,620}{\left(\frac{0,2813}{50}\right)} \\
\Leftrightarrow \eta &= 466\ mL/g
\end{aligned}$$

B.3 Alfa-celulose

$$\begin{aligned}
\alpha - celulose &= 100 - \frac{6,85 \times (V_{SFA,branco} - V_{SFA,ensaio}) \times N_{FAS} \times 20}{V_{filtrado} \times m_{amostra} \times TMS} \\
\Leftrightarrow \alpha - celulose &= 100 - \frac{6,85 \times (50,24 - 29,70) \times 0,0992 \times 20}{25,00 \times 1,5048 \times 92,51} \\
\Leftrightarrow \alpha - celulose &= 91,9\%
\end{aligned}$$

B.4 R_{10} e R_{18}

Neste caso dá-se o exemplo de cálculo para R_{10} visto que ambos se determinam da mesma forma.

$$R_{10}/R_{18} = 100 - \frac{6,85 \times (V_{SFA,branco} - V_{SFA,ensaio}) \times N_{FAS}}{m_{amostra} \times TMS}$$

$$\Leftrightarrow R_{10} = 100 - \frac{6,85 \times (50,70 - 30,48) \times 0,1000}{1,5082 \times 91,97}$$

$$\Leftrightarrow R_{10} = 90,1\%$$

B.5 Teor de pentosanas

$$m_{xilana} = 38,407 \times A + 0,4858$$

$$\Leftrightarrow m_{xilana} = 38,407 \times 0,980 + 0,4858$$

$$\Leftrightarrow m_{xilana} = 38,12 \text{ mg}$$

$$Pentosanas = \frac{m_{xilana}}{10 \times m_{amostra} \times TMS}$$

$$\Leftrightarrow Pentosanas = \frac{38,12}{10 \times 1,5084 \times \left(\frac{92,51}{100}\right)}$$

$$\Leftrightarrow Pentosanas = 2,7\%$$

B.6 Reatividade de Fock

$$n_{K_2Cr_2O_7} = (V_{K_2Cr_2O_7} \times C_{K_2Cr_2O_7}) - \left((V_{Na_2S_2O_3} \times C_{Na_2S_2O_3}) \times \left(\frac{V_{total}}{V_{titulado}} \right) \times \frac{1}{6} \right)$$

$$\Leftrightarrow n_{K_2Cr_2O_7} = (0,01 \times 0,1657) - \left((0,01275 \times 0,0971) \times \left(\frac{0,100}{0,02} \right) \times \frac{1}{6} \right)$$

$$\Leftrightarrow n_{K_2Cr_2O_7} = 0,000625 \text{ mol}$$

$$m_{celulose,regeneada} = n_{K_2Cr_2O_7} \times \left(\frac{M_{celulose}}{4} \right)$$

$$\Leftrightarrow m_{celulose,regeneada} = 0,000625 \times \left(\frac{162,1406}{4} \right)$$

$$\Leftrightarrow m_{celulose,regeneada} = 0,02535g$$

$$Reatividade_{Fock} = \frac{m_{celulose,regeneada}}{m_{amostra} \times TMS} \times \frac{P_1}{P_2} \times 100$$

$$\Leftrightarrow Reatividade_{Fock} = \frac{0,02535}{0,5081 \times \left(\frac{92,51}{100}\right)} \times \frac{100,2448}{10,44} \times 100$$

$$\Leftrightarrow Reatividade_{Fock} = 51,8\%$$

B.7 Filtrabilidade

$$T_1 = t_{50} - t_{25}$$

$$\Leftrightarrow T_1 = 21 - 13$$

$$\Leftrightarrow T_1 = 8 s$$

$$T_2 = t_{150} - t_{125}$$

$$\Leftrightarrow T_2 = 63 - 47$$

$$\Leftrightarrow T_2 = 16 s$$

$$Filtrabilidade = T_2 - T_1$$

$$\Leftrightarrow Filtrabilidade = 16 - 8$$

$$\Leftrightarrow Filtrabilidade = 8 s$$

B.8 Ensaio mecânicos

$$Tenacidade = \frac{\text{Força}}{m_{\text{linear}}}$$

$$\Leftrightarrow Tenacidade = \frac{180,01}{494,53}$$

$$\Leftrightarrow Tenacidade = 0,36 \text{ cN/Dtex}$$

B.9 Determinação do índice de cristalinidade a partir dos espectros FTIR-ATR

Nesta secção dá-se o exemplo da metodologia usada para determinar o índice de cristalinidade a partir dos espectros FTIR-ATR para as fibras da Caima 92.

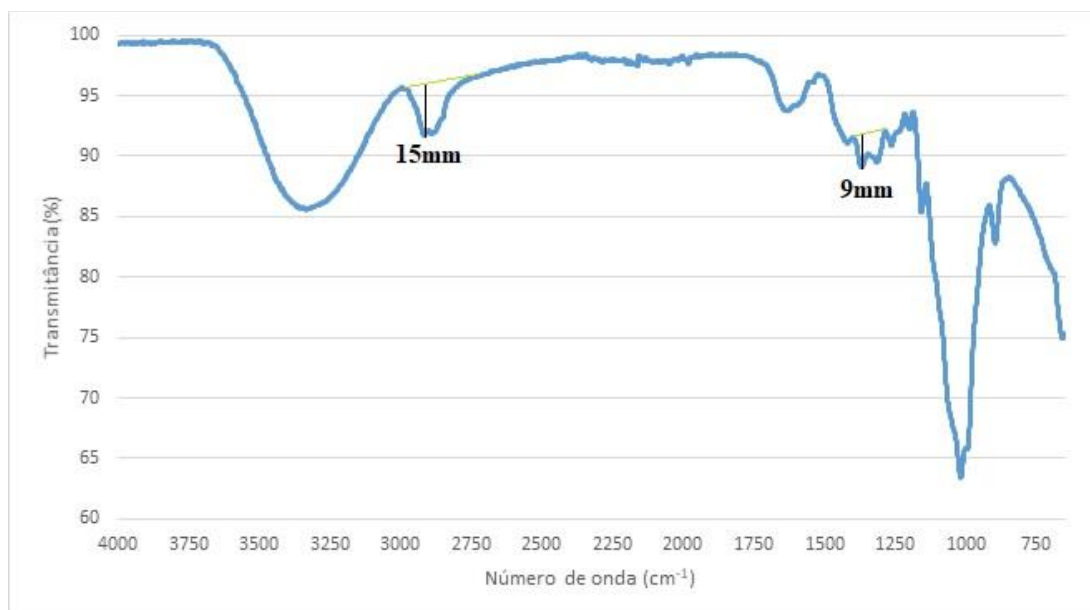


Figura 35- Exemplo da metodologia de cálculo para determinação do índice de cristalinidade a partir dos espectros FTIR

Na figura anterior pode observar-se a metodologia utilizada na qual são medidas as distâncias das transmittâncias correspondentes aos números de onda de cerca de 1370 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} . Após se terem efetuado as medições faz-se o quociente desses mesmos valores da seguinte forma:

$$IC = \frac{Tr_{1370}}{Tr_{2900}}$$

$$\Leftrightarrow IC = \frac{9}{15}$$

$$\Leftrightarrow IC = 0,60$$

B.10 Determinação do índice de cristalinidade a partir dos espectros de Raios-X

Nesta secção dá-se o exemplo da metodologia usada para determinar o índice de cristalinidade a partir dos espectros de difração de Raios-X para as fibras da Caima 92.

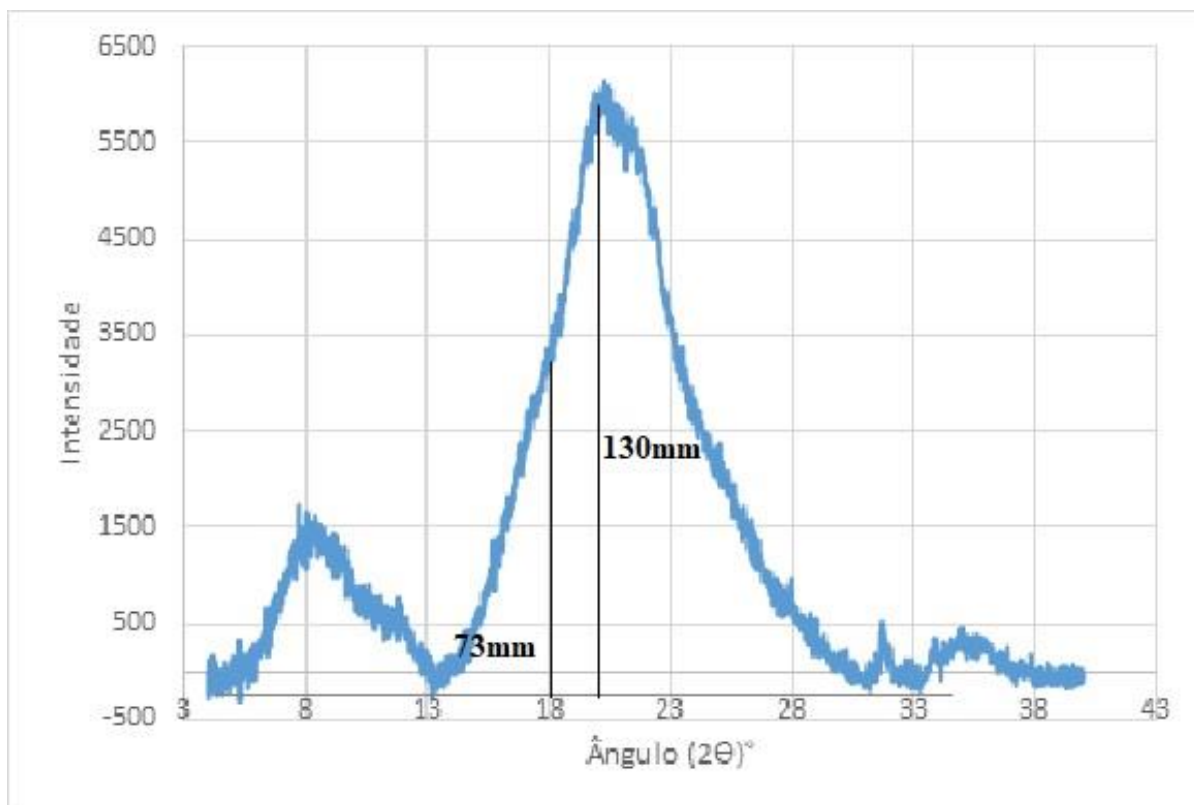


Figura 36- Exemplo da metodologia de cálculo para determinação do índice de cristalinidade a partir dos espectros de difração de Raios-X

Neste caso, tal como se pode observar pela figura anterior, primeiro faz-se uma linha de base, a qual atravessa os pontos mais a baixo do espectro e de seguida medem-se as distâncias das intensidades correspondentes a ângulo de 18°, no qual termina a parte amorfa e se inicia a parte cristalina, e ao ângulo no qual é atingida a máxima intensidade que corresponde à parte cristalina. Após se terem os valores das medições faz-se o quociente entre a medida correspondente à parte cristalina e a soma da parte amorfa e da parte cristalina da seguinte forma:

$$IC = \frac{I_{20}}{I_{20} + I_{18}}$$

$$\Leftrightarrow IC = \frac{130}{203}$$

$$\Leftrightarrow IC = 0,64$$